

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-284881

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

---

(51)Int.Cl. C08J 3/02  
C08F291/00  
C08J 7/04  
C09D 5/03  
C09D201/00  
C09J201/00  
G03G 9/08  
G03G 9/087  
// C08L101:00

---

(21)Application number : 2001-036457

(71)Applicant : SANYO-CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 14.02.2001

(72)Inventor : KANO TOSHIHIKO  
HIRAI KAZUYUKI  
MITSUMOTO MASAYOSHI

(30)Priority

Priority number : 2000038790 Priority date : 16.02.2000 Priority country : JP  
2001009720 18.01.2001 JP

---

(54) RESIN DISPERSION HAVING UNIFORM PARTICLE SIZE, RESIN PARTICLE AND THEIR MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin dispersion having a sharp grain size distribution and a uniform particle size, a resin particle and a safe and economical manufacturing method thereof.

SOLUTION: The manufacturing method of the aqueous dispersion comprises dispersing a resin (b) or its solvent solution, or a precursor (b0) of the resin (b) or its solvent solution in an aqueous dispersion of a resin particle (A) composed of a resin (a), the precursor (b0) being caused to react to form a resin particle (B) composed of the resin (b) in the aqueous dispersion of the resin particle (A) in the case of the precursor (b0) or its solvent solution being used, thereby to give an aqueous dispersion (X1) of a resin particle (C) of a structure where the resin particle (A) is adhered to the surface of the resin particle (B).

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3455523

[Date of registration] 25.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-284881

(P2002-284881A)

(43) 公開日 平成14年10月3日(2002.10.3)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I            | テマコード(参考)         |
|---------------------------|-------|----------------|-------------------|
| C 0 8 J 3/02              | C E Z | C 0 8 J 3/02   | C E Z 2H 0 0 5    |
| C 0 8 F 291/00            |       | C 0 8 F 291/00 | 4 F 0 0 6         |
| C 0 8 J 7/04              | C E R | C 0 8 J 7/04   | C E R B 4 F 0 7 0 |
| C 0 9 D 5/03              |       | C 0 9 D 5/03   | 4 J 0 2 6         |
| 201/00                    |       | 201/00         | 4 J 0 3 8         |

審査請求 有 請求項の数24 OL (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-36457(P2001-36457)

(22) 出願日 平成13年2月14日(2001.2.14)

(31) 優先権主張番号 特願2000-38790(P2000-38790)

(32) 優先日 平成12年2月16日(2000.2.16)

(33) 優先権主張国 日本(JP)

(31) 優先権主張番号 特願2001-9720(P2001-9720)

(32) 優先日 平成13年1月18日(2001.1.18)

(33) 優先権主張国 日本(JP)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 金生 敏彦

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72) 発明者 平井 和之

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72) 発明者 光本 政敬

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粒径が均一である樹脂分散体、樹脂粒子およびそれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粒度分布が狭く、粒径が均一な樹脂分散体、樹脂粒子およびそれを安全かつ経済的に得る製法を提供する。

【解決手段】 樹脂(a)からなる樹脂粒子(A)の水性分散液中に、樹脂(b)若しくはその溶剤溶液、又は、樹脂(b)の前駆体(b0)若しくはその溶剤溶液を分散させ、前駆体(b0)又はその溶剤溶液を用いる場合には、さらに、前駆体(b0)を反応させて、樹脂粒子(A)の水性分散液中で、樹脂(b)からなる樹脂粒子(B)を形成させることにより、樹脂粒子(B)の表面に樹脂粒子(A)が付着してなる構造の樹脂粒子(C)の水性分散体(X1)を得ることを特徴とする、水性分散体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂(a)からなる樹脂粒子(A)の水性分散液中に、樹脂(b)若しくはその溶剤溶液、又は、樹脂(b)の前駆体(b0)若しくはその溶剤溶液を分散させ、前駆体(b0)又はその溶剤溶液を用いる場合には、さらに、前駆体(b0)を反応させて、樹脂粒子(A)の水性分散液中で、樹脂(b)からなる樹脂粒子(B)を形成させることにより、樹脂粒子(B)の表面に樹脂粒子(A)が付着してなる構造の樹脂粒子(C)の水性分散体(X1)を得ることを特徴とする、水性分散体の製造方法。

【請求項2】 樹脂粒子(C)が、0.1~50重量%の樹脂粒子(A)と50~99.9重量%の樹脂粒子(B)からなる請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 樹脂粒子(C)が、樹脂粒子(B)の表面の5%以上が樹脂粒子(A)で覆われている構造を有するものである請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 樹脂粒子(C)の体積分布の変動係数が0.1~15%である請求項1~3のいずれか記載の製造方法。

【請求項5】 樹脂粒子(C)の体積平均粒径/個数平均粒径の値が1.0~1.2である請求項1~4のいずれか記載の製造方法。

【請求項6】 樹脂粒子(A)の体積平均粒径/樹脂粒子(B)の体積平均粒径の値が0.001~0.3である請求項1~5のいずれか記載の製造方法。

【請求項7】 樹脂粒子(A)の体積平均粒径が0.01~300 $\mu$ mであり、かつ、樹脂粒子(B)の体積平均粒径が0.1~300 $\mu$ mである請求項1~6のいずれか記載の製造方法。

【請求項8】 樹脂(a)および/または樹脂(b)が、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル系樹脂およびポリエステル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1つの樹脂である請求項1~7のいずれか記載の製造方法。

【請求項9】 前駆体(b0)が、反応性基を有するプレポリマー( $\alpha$ )と硬化剤( $\beta$ )からなる請求項1~8のいずれか記載の製造方法。

【請求項10】 反応性基含有プレポリマー( $\alpha$ )が、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基及びエポキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの反応性基を有し、かつ硬化剤( $\beta$ )が活性水素基含有化合物( $\beta$ 1)である請求項9記載の製造方法。

【請求項11】 活性水素基含有化合物( $\beta$ 1)がケチミン化合物である請求項10記載の製造方法。

【請求項12】 請求項1~11のいずれか記載の方法で得られる水性分散体(X1)中において、付着している樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)を脱離させた後、水性分散体から樹脂粒子(A)を分離除去して、樹脂粒子(B)の水性分散体(X2)を得ることを特徴とする、

水性分散体の製造方法。

【請求項13】 請求項1~11のいずれか記載の方法で得られた水性分散体(X1)中において、樹脂粒子(A)を溶解させて、樹脂粒子(B)の水性分散体(X2)を得ることを特徴とする、水性分散体の製造方法。

【請求項14】 樹脂粒子(B)の体積分布の変動係数が0.1~15%である請求項12または13記載の製造方法。

【請求項15】 樹脂粒子(B)の体積平均粒径/個数平均粒径の値が1.0~1.2である請求項12~14のいずれか記載の製造方法。

【請求項16】 請求項1~15のいずれか記載の方法により得られる水性樹脂分散体。

【請求項17】 請求項16記載の水性樹脂分散体から水性媒体を除去してなる樹脂粒子。

【請求項18】 BET値比表面積が0.5~5.0 $m^2/g$ である請求項17記載の樹脂粒子。

【請求項19】 表面平均中心線粗さRaが0.01~0.8 $\mu$ mである請求項17または18記載の樹脂粒子。

【請求項20】 Wadellの実用球形度が0.90~1.00である請求項17~19のいずれか記載の樹脂粒子。

【請求項21】 樹脂(a)からなる樹脂粒子(A)が、樹脂(b)からなる樹脂粒子(B)の表面に付着してなる構造の樹脂粒子(C)であって、

①: 樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)の体積平均粒径の比が0.001~0.3であり、

②: 樹脂粒子(A)の体積平均粒径が0.01~300 $\mu$ mであり、かつ樹脂粒子(B)の体積平均粒径が0.1~300 $\mu$ mであり、

③: 樹脂粒子(C)の体積平均粒径/個数平均粒径の値が1.00~1.20であり、

④: 樹脂粒子(B)の表面の5%以上が樹脂粒子(A)で覆われており、

⑤: 樹脂粒子(C)のBET値比表面積が0.5~5.0 $m^2/g$ であり、

⑥: 樹脂粒子(C)の表面平均中心線粗さRaが0.01~0.8 $\mu$ mであり、

⑦: 樹脂粒子(C)のWadellの実用球形度が0.90~1.00であり、

⑧: 樹脂(a)および/または樹脂(b)が、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル系樹脂及びポリエステル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1つの樹脂であることを特徴とする樹脂粒子。

【請求項22】 樹脂(b)からなる樹脂粒子であって、

①: 樹脂粒子の体積平均粒径/個数平均粒径の値が1.0~1.20であり、

②: 樹脂粒子のBET値比表面積が0.5~5.0 $m^2$

／gであり、

- ③：樹脂粒子の表面平均中心線粗さRaが0.01～0.8μmであり、
- ④：樹脂粒子のWadellの実用球形度が0.90～1.00であり、
- ⑤：樹脂(b)がポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル系樹脂及びポリエステル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1つの樹脂であることを特徴とする樹脂粒子。

【請求項23】 スラッシュ成形用樹脂、粉体塗料、電子部品製造用スパーサー、電子測定機器の標準粒子、電子写真トナー、静電記録トナー、静電印刷トナー又はホットメルト接着剤用である請求項17～23のいずれか記載の樹脂粒子。

【請求項24】 請求項1～11のいずれか記載の方法で得られた水性分散体(X1)中において、付着している樹脂粒子(A)及び樹脂粒子(B)を脱離させて、樹脂粒子(A)及び樹脂粒子(B)の混合水性分散体(X3)を得ることを特徴とする、水性分散体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は粒径が均一である樹脂分散体、樹脂粒子およびそれらの製造方法に関するものである。さらに詳しくは、スラッシュ成形用樹脂、粉体塗料、液晶ディスプレイ等の電子部品製造用スパーサー、電子測定機器の標準粒子、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられるトナー、ホットメルト接着剤、その他成形材料等に有用な樹脂粒子、その水性樹脂分散体及びそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、あらかじめ溶剤に樹脂を溶解させた樹脂溶液を界面活性剤または水溶性ポリマー等の分散(助)剤存在下で水性媒体中に分散させ、これを加熱または減圧等によって溶剤を除去し、樹脂粒子を得る方法(溶解樹脂懸濁法)が知られている(特公昭61-28688号公報や特開昭63-25664号公報等)が、得られる粒子の粒径の均一性が不十分であり、粒径を均一にするためには、分級工程が必要になるという欠点がある。また、溶解樹脂懸濁法において、炭酸カルシウム、シリカ等の無機微粉末を分散安定剤として用いて、粒径の均一な樹脂粒子を得る方法(特開平9-319144号公報等)が知られている。しかしながら、これらの方法で得られる樹脂粒子には、無機微粉末が付着している。該無機粉末は、除去することが困難であり、仮に除去工程を設けたとしても、微量残存する無機粉末が樹脂粒子の電気的特性、熱的特性、化学的安定性等の性能を損ねるといった欠点がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術における上記の事情に鑑みてなされたものである。すなわ

ち、粒径が均一である樹脂分散体および樹脂粒子の製造方法等を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来技術における上記の事情に鑑みてなされたものである。すなわち、粒径が均一である樹脂粒子、その水性分散体及びそれらの製造方法等を提供することを目的とする。すなわち本発明は、樹脂(a)からなる樹脂粒子(A)の水性分散液中に、樹脂(b)若しくはその溶剤溶液、又は、樹脂(b)の前駆体(b0)若しくはその溶剤溶液を分散させ、前駆体(b0)又はその溶剤溶液を用いる場合には、さらに、前駆体(b0)を反応させて、樹脂粒子(A)の水性分散液中で、樹脂(b)からなる樹脂粒子(B)を形成させることにより、樹脂粒子(B)の表面に樹脂粒子(A)が付着してなる構造の樹脂粒子(C)の水性分散体(X1)を得る、水性分散体の製造方法である。また本発明は、上記製造方法で得られる水性分散体(X1)中において、付着している樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)を脱離させた後、水性分散体から樹脂粒子(A)を分離除去して、樹脂粒子(B)の水性分散体(X2)を得る、水性分散体の製造方法、及び上記製造方法で得られた水性分散体(X1)中において、樹脂粒子(A)を溶解させて、樹脂粒子(B)の水性分散体(X2)を得る、水性分散体の製造方法でもある。さらに本発明は、上記製造方法により得られる水性樹脂分散体、及び、この水性樹脂分散体から水性媒体を除去してなる樹脂粒子でもある。さらにまた本発明は、樹脂(a)からなる樹脂粒子(A)が、樹脂(b)からなる樹脂粒子(B)の表面に付着してなる構造の樹脂粒子(C)であって、

- ①：樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)の体積平均粒子径の比が0.001～0.3であり、
- ②：樹脂粒子(A)の体積平均粒子径が0.01～30μmであり、かつ樹脂粒子(B)の体積平均粒子径が0.1～300μmであり、
- ③：樹脂粒子(C)の体積平均粒子径／個数平均粒子径の値が1.00～1.20であり、
- ④：樹脂粒子(B)の表面の5%以上が樹脂粒子(A)で覆われており、
- ⑤：樹脂粒子(C)のBET値比表面積が0.5～5.0m<sup>2</sup>/gであり、
- ⑥：樹脂粒子(C)の表面平均中心線粗さRaが0.01～0.8μmであり、
- ⑦：樹脂粒子(C)のWadellの実用球形度が0.90～1.00であり、
- ⑧：樹脂(a)および／または樹脂(b)が、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル系樹脂及びポリエステル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1つの樹脂である、樹脂粒子でもあり、また、樹脂(b)からなる樹脂粒子であって、

- ①：樹脂粒子の体積平均粒子径／個数平均粒子径の値が1.00～1.20であり、  
 ②：樹脂粒子のBET値比表面積が0.5～5.0m<sup>2</sup>／gであり、  
 ③：樹脂粒子の表面平均中心線粗さRaが0.01～0.8μmであり、  
 ④：樹脂粒子のWadellの実用球形度が0.90～1.00であり、  
 ⑤：樹脂(b)がポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル系樹脂及びポリエステル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1つの樹脂である、樹脂粒子でもある。  
 また本発明は、上記製造方法で得られる水性分散体(X1)中において、付着している樹脂粒子(A)及び樹脂粒子(B)を脱離させて、樹脂粒子(A)及び樹脂粒子(B)の混合水性分散体(X3)を得る、水性分散体の製造方法でもある。以下に本発明を詳述する。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明において、樹脂(a)としては、水性分散液を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂であっても使用でき、熱可塑性樹脂であっても熱硬化性樹脂であっても良いが、例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂(a)としては、上記樹脂の2種以上を併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体が得られやすいという観点からビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂およびそれらの併用である。

【0006】ビニル系樹脂は、ビニル系モノマーを単重合または共重合したポリマーである。ビニル系モノマーとしては、下記(1)～(10)が挙げられる。

## 【0007】(1)ビニル系炭化水素：

(1-1)脂肪族ビニル系炭化水素：アルケン類、例えばエチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン、オクタデセン、前記以外のα-オレフィン等；アルカジエン類、例えばブタジエン、イソプレン、1,4-ペンタジエン、1,6-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン。

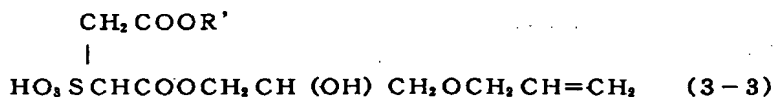
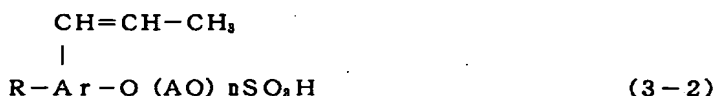
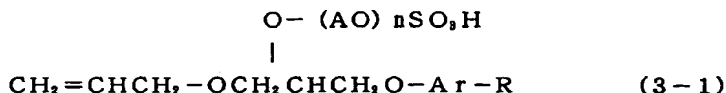
(1-2)脂環式ビニル系炭化水素：モノ-もしくはジ-シクロアルケンおよびアルカジエン類、例えばシクロヘキセン、(ジ)シクロペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、エチリデンシクロヘプテン等；テルペン類、

例えばピネン、リモネン、インデン等。

(1-3)芳香族ビニル系炭化水素：スチレンおよびそのヒドロカルビル(アルキル、シクロアルキル、アラキルおよび/またはアルケニル)置換体、例えばα-メチルスチレン、ビニルトルエン、2,4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレン、クロチルベンゼン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、トリビニルベンゼン等；およびビニルナフタレン。

【0008】(2)カルボキシル基含有ビニル系モノマー及びその塩：炭素数3～30の不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸ならびにその無水物およびそのモノアルキル(炭素数1～24)エステル、例えば(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、フマル酸モノアルキルエステル、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキルエステル、イタコン酸グリコールモノエーテル、シトラコン酸、シトラコン酸モノアルキルエステル、桂皮酸等のカルボキシル基含有ビニル系モノマー。

【0009】(3)スルホン基含有ビニル系モノマー、ビニル系硫酸モノエステル化物及びこれらの塩：炭素数2～14のアルケンスルホン酸、例えばビニルスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、メチルビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸；およびその炭素数2～24のアルキル誘導体、例えばα-メチルスチレンスルホン酸等；スルホ(ヒドロキシ)アルキル-(メタ)アクリレートもしくは(メタ)アクリルアミド、例えば、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2-ジメチルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸、3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、3-(メタ)アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸、アルキル(炭素数3～18)アリルスルホコハク酸、ポリ(n=2～30)オキシアルキレン(エチレン、プロピレン、ブチレン：単独、ランダム、ブロックでもよい)モノ(メタ)アクリレートの硫酸エステル[ポリ(n=5～15)オキシプロピレンモノメタクリレート硫酸エステル等]、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸エステル、および下記一般式(3-1)～(3-3)で示される硫酸エステルもしくはスルホン酸基含有モノマー；ならびそれらの塩等。



(式中、Rは炭素数1～15のアルキル基、Aは炭素数2～4のアルキレン基を示し、nが複数の場合同一でも異なってもよく、異なる場合はランダムでもブロックでもよい。Arはベンゼン環を示し、nは1～50の整数を示し、R'はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～15のアルキル基を示す。)

【0010】(4) 燐酸基含有ビニル系モノマー及びその塩：(メタ)アクリロイルオキシアルキル(C1～C24)燐酸モノエステル、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシアルキル(炭素数1～24)ホスホン酸類、例えば2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸

【0011】なお、上記(2)～(4)の塩としては、例えばアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)、アルカリ土類金属塩(カルシウム塩、マグネシウム塩等)、アンモニウム塩、アミン塩もしくは4級アンモニウム塩が挙げられる。

【0012】(5) ヒドロキシル基含有ビニル系モノマー：ヒドロキシスチレン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アリルアルコール、クロチルアルコール、イソクロチルアルコール、1-ブテン-3-オール、2-ブテン-1-オール、2-ブテン-1, 4-ジオール、プロパルギルアルコール、2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル、蔗糖アリルエーテル等

【0013】(6) 含窒素ビニル系モノマー：

(6-1) アミノ基含有ビニル系モノマー：アミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ト-ブチルアミノエチルメタクリレート、N-アミノエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アリルアミン、モルホリノエチル(メタ)アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、クロチルアミン、N, N-ジメチルアミノスチレン、メチル $\alpha$ -アセトアミノアクリレート、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロール、N-ビニルチオピロリドン、N-アリール

フェニレンジアミン、アミノカルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾール、アミノメルカプトチアゾール、これらの塩等

(6-2) アミド基含有ビニル系モノマー：(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N, N'-メチレン-ビス(メタ)アクリルアミド、桂皮酸アミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジベンジルアクリルアミド、メタクリルホルムアミド、N-メチルN-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン等

(6-3) ニトリル基含有ビニル系モノマー：(メタ)アクリロニトリル、シアノスチレン、シアノアクリレート等

(6-4) 4級アンモニウムカチオン基含有ビニル系モノマー：ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジアリルアミン等の3級アミン基含有ビニル系モノマーの4級化物(メチルクロライド、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、ジメチルカーボネート等の4級化剤を用いて4級化したもの)

(6-5) ニトロ基含有ビニル系モノマー：ニトロスチレン等

【0014】(7) エポキシ基含有ビニル系モノマー：グルシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、p-ビニルフェニルフェニルオキシライド等

【0015】(8) ハロゲン元素含有ビニル系モノマー：塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、アリルクロライド、クロルスチレン、ブロムスチレン、ジクロルスチレン、クロロメチルスチレン、テトラフルオロスチレン、クロロブレン等

【0016】(9) ビニルエステル、ビニル(チオ)エーテル、ビニルケトン、ビニルスルホン類：

(9-1) ビニルエステル、例えば酢酸ビニル、ビニルブチレート、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ジアリルフタレート、ジアリルアジペート、イソプロペニルア

セテート、ビニルメタクリレート、メチル4-ビニルベンゾエート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ビニルメトキシアセテート、ビニルベンゾエート、エチル $\alpha$ -エトキシアクリレート、炭素数1~50のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート〔メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート等〕、ジアルキルマレエート

(2個のアルキル基は、炭素数2~8の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である)、ジアルキルマレエート

(2個のアルキル基は、炭素数2~8の、直鎖、分枝鎖もしくは脂環式の基である)、ポリ(メタ)アリロキシアルカン類〔ジアリロキシエタン、トリアリロキシエタン、テトラアリロキシエタン、テトラアリロキシプロパン、テトラアリロキシブタン、テトラメタアリロキシエタン等〕等、ポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系モノマー〔ポリエチレングリコール(分子量300)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(分子量500)モノアクリレート、メチルアルコールエチレンオキサイド10モル付加物(メタ)アクリレート、ラウリルアルコールエチレンオキサイド30モル付加物(メタ)アクリレート等〕、ポリ(メタ)アクリレート類〔多価アルコール類のポリ(メタ)アクリレート：エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等〕等；

(9-2) ビニル(チオ)エーテル、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニルブチルエーテル、ビニル2-エチルヘキシルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニル2-メトキシエチルエーテル、メトキシブタジエン、ビニル2-ブトキシエチルエーテル、3,4-ジヒドロ1,2-ピラン、2-ブトキシ-2'-ビニロキシジエチルエーテル、ビニル2-エチルメルカプトエチルエーテル、アセトキシスチレン、フェノキシスチレン、

(9-3) ビニルケトン、例えばビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルフェニルケトン；ビニルスルホン、例えばジビニルサルファイド、p-ビニルジフェニルサルファイド、ビニルエチルサルファイド、ビニルエチルスルホン、ジビニルスルホン、ジビニルスルフォキサイド等。

【0017】(10)その他のビニル系モノマー：イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、m-イソプロペニル- $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチルベンジルイソシアネート等

【0018】ビニル系モノマーの共重合体としては、上記(1)~(10)の任意のモノマー同士を、2元またはそれ以上の個数で、任意の割合で共重合したポリマーが挙げられるが、例えばスチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸、ジビニルベンゼン共重合体、スチレン-スチレンスルホン酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等が挙げられる。

【0019】樹脂(a)は、水性分散体中で樹脂粒子(A)形成することが必要であることから、少なくとも水性分散体(X1)を形成する条件下で水に完全に溶解していないことが必要である。そのため、ビニル系樹脂が共重合体である場合には、ビニル系樹脂を構成する疎水性モノマーと親水性モノマーの比率は、選ばれるモノマーの種類によるが、一般に疎水性モノマーが10%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましい。疎水性モノマーの比率が、10%以下になるとビニル系樹脂が水溶性になり、(C)の粒径均一性が損なわれる。ここで、親水性モノマーとは水に任意の割合で溶解するモノマーをいい、疎水性モノマーとは、それ以外のモノマー(基本的に水に混和しないモノマー)をいう。

【0020】ポリエステル樹脂としては、ポリオールと、ポリカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとの重縮合物などが挙げられる。ポリオールとしてはジオール(11)および3価以上のポリオール(12)が、ポリカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとしては、ジカルボン酸(13)および3価以上のポリカルボン酸(14)およびこれらの酸無水物または低級アルキルエステルが挙げられる。ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、さらに好ましくは1.3/1~1.02/1である。

【0021】ジオール(11)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサングリコール、オクタングリコール、デカングリコール、ドデカングリコール、テトラデカングリコール、ネオペンチルグリコール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサングリコール、水素添加ビスフェノー



ルAなど) ;ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) ;上記脂環式ジオールのアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなど)付加物 ;上記ビスフェノール類のアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなど)付加物 ;その他、ポリラクトンジオール(ポリε-カプロラクトンジオールなど)、ポリブタジエンジオールなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数2~12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物、およびこれと炭素数2~12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール(12)としては、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールアロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど) ;トリスフェノール類(トリスフェノールPAなど) ;ノボラック樹脂(フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど) ;上記トリスフェノール類のアルキレンオキシド付加物 ;上記ノボラック樹脂のアルキレンオキシド付加物などが挙げられる。アクリルポリオール〔ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと他のビニル系モノマーの共重合体など〕

これらのうち好ましいものは、3~8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコールおよびノボラック樹脂のアルキレンオキシド付加物であり、特に好ましいものはノボラック樹脂のアルキレンオキシド付加物である。

【0022】ジカルボン酸(13)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデセニルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸など) ;アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など) ;炭素数8以上の分岐アルキレンジカルボン酸〔ダイマー酸、アルケニルコハク酸(ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸など)、アルキルコハク酸(デシルコハク酸、ドデシルコハク酸、オクタデシルコハク酸など) ;芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4~20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8~20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸(14)としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ジカルボン酸(13)または3価以上のポリカルボン酸(14)としては、上述のものに酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてもよい。

【0023】ポリウレタン樹脂としては、ポリイソシア

ネート(15)と活性水素基含有化合物(D)(水、ポリオール〔前記ジオール(11)および3価以上のポリオール(12)〕、ジカルボン酸(13)、3価以上のポリカルボン酸(14)、ポリアミン(16)、ポリチオール(17)等)との重付加物などが挙げられる。

【0024】ポリイソシアネート(15)としては、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)6~20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2~18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8~15の芳香脂肪族ポリイソシアネートおよびこれらのポリイソシアネートの変性物(ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など)およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

上記芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、1,3-および/または1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、2,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗製MDI〔粗製ジアミノフェニルメタン〔ホルムアルデヒドと芳香族アミン(アニリン)またはその混合物との縮合生成物 ;ジアミノジフェニルメタンと少量(たとえば5~20重量%)の3官能以上のポリアミンとの混合物〕のホスゲン化物 :ポリアリルポリイソシアネート(PAPI)〕、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4',4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-およびp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートなどが挙げられる。上記脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエートなどの脂肪族ポリイソシアネートなどが挙げられる。上記脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシルレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシルレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、2,5-および/または2,6-ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。上記芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート(XDI)、α,α,α',

$\alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート (TMXDI) などが挙げられる。また、上記ポリイソシアネートの変性物には、ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物などが挙げられる。具体的には、変性MDI (ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDIなど)、ウレタン変性TDIなどのポリイソシアネートの変性物およびこれらの2種以上の混合物 [たとえば変性MDIとウレタン変性TDI (イソシアネート含有プレポリマー)との併用] が含まれる。これらのうちで好ましいものは6~15の芳香族ポリイソシアネート、炭素数4~12の脂肪族ポリイソシアネート、および炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネートであり、とくに好ましいものはTDI、MDI、HDI、水添MDI、およびIPDIである。

【0025】ポリアミン(16)の例としては、脂肪族ポリアミン類(C2~C18)：①脂肪族ポリアミン {C2~C6アルキレンジアミン(エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)、ポリアルキレン(C2~C6)ポリアミン [ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなど] }；②これらのアルキル(C1~C4)またはヒドロキシアルキル(C2~C4)置換体 [ジアルキル(C1~C3)アミノプロピルアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサメチレンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミンなど]；③脂環または複素環含有脂肪族ポリアミン [3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンなど]；④芳香環含有脂肪族アミン類(C8~C15)(キシリレンジアミン、テトラクロル-p-キシリレンジアミンなど)、脂環式ポリアミン(C4~C15)：1,3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、4,4'-メチレンジシクロヘキサンジアミン(水添メチレンジアニリン)など、複素環式ポリアミン(C4~C15)：ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1,4-ジアミノエチルピペラジン、1,4-ビス(2-アミノ-2-メチルプロピル)ピペラジンなど、芳香族ポリアミン類(C6~C20)：①非置換芳香族ポリアミン [1,2-, 1,3-および1,4-フェニレンジアミン、2,4'-および4,4'-ジフェニルメタンジアミン、クルードジフェニルメタンジアミン(ポリフェニルポリメチレンポリアミン)、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、チオジアニン、ビス(3,4-ジアミノフェニル)スル

ホン、2,6-ジアミノピリジン、m-アミノベンジルアミン、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリアミン、ナフチレンジアミンなど；核置換アルキル基 [メチル、エチル、n-およびi-プロピル、ブチルなどのC1~C4アルキル基)を有する芳香族ポリアミン、たとえば2,4-および2,6-トリレンジアミン、クルードトリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、4,4'-ビス(o-トルイジン)、ジアニジン、ジアミノジトリルスルホン、1,3-ジメチル-2,4-ジアミノベンゼン、1,3-ジエチル-2,4-ジアミノベンゼン、1,3-ジメチル-2,6-ジアミノベンゼン、1,4-ジエチル-2,5-ジアミノベンゼン、1,4-ジイソプロピル-2,5-ジアミノベンゼン、1,4-ジブチル-2,5-ジアミノベンゼン、2,4-ジアミノメチレン、1,3,5-トリエチル-2,4-ジアミノベンゼン、1,3,5-トリイソプロピル-2,4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3,5-ジエチル-2,4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3,5-ジエチル-2,6-ジアミノベンゼン、2,3-ジメチル-1,4-ジアミノナフタレン、2,6-ジメチル-1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジイソプロピル-1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジブチル-1,5-ジアミノナフタレン、3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン、3,3',5,5'-テトライソプロピルベンジジン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトライソプロピル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラブチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,5-ジエチル-3'-メチル-2',4-ジアミノジフェニルメタン、3,5-ジイソプロピル-3'-メチル-2',4-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジエチル-2,2'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3',5,5'-テトライソプロピル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3',5,5'-テトライソプロピル-4,4'-ジアミノジフェニルスルホンなど]、およびこれらの異性体の種々の割合の混合物；③核置換電子吸引基(C1, Br, I, Fなどのハロゲン；メトキシ、エトキシなどのアルコキシ基；ニトロ基など)を有する芳香族ポリアミン [メチレンビス-o-クロロアニリン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、2-クロル-1,4-フェニレンジアミン、3-アミノ-4-クロロアニリン、4-ブromo-1,3-フェニレンジアミン、2,5-ジクロル

-1, 4-フェニレンジアミン、5-ニトロ-1, 3-フェニレンジアミン、3-ジメトキシ-4-アミノアニリン；4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジプロモ-ジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)オキシド、ビス(4-アミノ-2-クロロフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-2-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-メトキシフェニル)デカン、ビス(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノフェニル)テルリド、ビス(4-アミノフェニル)セレニド、ビス(4-アミノ-3-メトキシフェニル)ジスルフィド、4, 4'-メチレンビス(2-ヨードアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-プロモアニリン)、4, 4'-メチレンビス(2-フルオロアニリン)、4-アミノフェニル-2-クロロアニリンなど；④2級アミノ基を有する芳香族ポリアミン〔上記①~③の芳香族ポリアミンの-NH<sub>2</sub>の一部または全部が-NH-R' (R'はアルキル基たとえばメチル、エチルなどの低級アルキル基)で置き換ったもの〕〔4, 4'-ジ(メチルアミノ)ジフェニルメタン、1-メチル-2-メチルアミノ-4-アミノベンゼンなど〕、ポリアミドポリアミン：ジカルボン酸(ダイマー酸など)と過剰の(酸1モル当り2モル以上の)ポリアミン類(上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミンなど)との縮合により得られる低分子量ポリアミドポリアミンなど、ポリエーテルポリアミン：ポリエーテルポリオール(ポリアルキレングリコールなど)のシアノエチル化物の水素化物などが挙げられる。

【0026】ポリチオール(17)としては、エチレンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオールなどが挙げられる。

【0027】エポキシ樹脂としては、ポリエポキシド(18)の開環重合体、ポリエポキシド(18)と活性水素基含有化合物(D)〔水、ポリオール〔前記ジオール(11)および3個以上のポリオール(12)〕、ジカルボン酸(13)、3個以上のポリカルボン酸(14)、ポリアミン(16)、ポリチオール(17)等〕との重付加物、またはポリエポキシド(18)とジカルボン酸(13)または3個以上のポリカルボン酸(14)の酸無水物との硬化物などが挙げられる。

【0028】本発明のポリエポキシド(18)は、分子中に2個以上のエポキシ基を有していれば、特に限定されない。ポリエポキシド(18)として好ましいものは、硬化物の機械的性質の観点から分子中にエポキシ基を2~6個有するものである。ポリエポキシド(18)のエポキシ当量(エポキシ基1個当たりの分子量)は、通常65~1000であり、好ましいのは90~500である。エポキシ当量が1000を超えると、架橋構造がルーズになり硬化物の耐水性、耐薬品性、機械的強度

等の物性が悪くなり、一方、エポキシ当量が65未満のものを合成するのは困難である。

【0029】ポリエポキシド(18)の例としては、芳香族系ポリエポキシ化合物、複素環系ポリエポキシ化合物、脂環族系ポリエポキシ化合物あるいは脂肪族系ポリエポキシ化合物が挙げられる。芳香族系ポリエポキシ化合物としては、多価フェノール類のグリシジルエーテル体およびグリシジルエステル体、グリシジル芳香族ポリアミン、並びに、アミノフェノールのグリシジル化物等が挙げられる。多価フェノールのグリシジルエーテル体としては、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールBジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールAジグリシジル、テトラクロロビスフェノールAジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ピロガロールトリグリシジルエーテル、1, 5-ジヒドロキシナフタリンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフチルクレゾールトリグリシジルエーテル、トリス(ヒドロキシフェニル)メタントリグリシジルエーテル、ジナフチルトリオールトリグリシジルエーテル、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンテトラグリシジルエーテル、p-グリシジルフェニルジメチルトリアルビスフェノールAグリシジルエーテル、トリスメチル-tre-ブチル-ブチルヒドロキシメタントリグリシジルエーテル、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フロオレンジグリシジルエーテル、4, 4'-オキシビス(1, 4-フェニルエチル)テトラクレゾールグリシジルエーテル、4, 4'-オキシビス(1, 4-フェニルエチル)フェニルグリシジルエーテル、ビス(ジヒドロキシナフタレン)テトラグリシジルエーテル、フェノールまたはクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、リモネンフェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、ビスフェノールA 2モルとエピクロロヒドリン3モルの反応から得られるジグリシジルエーテル体、フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒド、またはホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体、およびレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体等が挙げられる。多価フェノールのグリシジルエステル体としては、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。グリシジル芳香族ポリアミンとしては、N, N'-ジグリシジルアニリン、N, N, N',

N'-テトラグリシジルキシリレンジアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジルジフェニルメタンジアミン等が挙げられる。さらに、本発明において前記芳香族系として、P-アミノフェノールのトリグリシジルエーテル、トリレンジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシアネートとグリシドールの付加反応によって得られるジグリシジルウレタン化合物、前記2反応物にポリオールも反応させて得られるグリシジル基含有ポリウレタン(プレ)ポリマーおよびビスフェノールAのアルキレンオキシド(エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド)付加物のジグリシジルエーテル体も含む。複素環系ポリエポキシ化合物としては、トリスグリシジメラミンが挙げられる；脂環族系ポリエポキシ化合物としては、ビニルシクロヘキサジエンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエール、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、およびビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)ブチルアミン、ダイマー酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。また、脂環族系としては、前記芳香族系ポリエポキシド化合物の核水添化物も含む；脂肪族系ポリエポキシ化合物としては、多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体、多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体、およびグリシジル脂肪族アミンが挙げられる。多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサレンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルおよびポリグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体としては、ジグリシジルマレート、ジグリシジルスクシネート、ジグリシジルグルタレート、ジグリシジルアジペート、ジグリシジピメレート等が挙げられる。グリシジル脂肪族アミンとしては、N, N, N', N'-テトラグリシジルヘキサメチレンジアミンが挙げられる。また、本発明において脂肪族系としては、ジグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートの(共)重合体も含む。これらのうち、好ましいのは、脂肪族系ポリ

エポキシ化合物および芳香族系ポリエポキシ化合物である。本発明のポリエポキシドは、2種以上併用しても差し支えない。

【0030】本発明においては、樹脂(a)からなる樹脂粒子(A)の水性分散液中に、樹脂(b)若しくはその溶剤溶液又は樹脂(b)の前駆体(b0)若しくはその溶剤溶液を分散させて、必要により前駆体(b0)の反応を行い、樹脂粒子(B)が形成される際に、樹脂粒子(A)を樹脂粒子(B)の表面に吸着させることで、樹脂粒子(B)同士あるいは樹脂粒子(C)同士が合一するのを防ぎ、また、高剪断条件下で樹脂粒子(C)が分裂され難くする。これにより、樹脂粒子(C)の粒径を一定の値に収斂させ、粒径の均一性を高める効果を発揮する。そのため、樹脂粒子(A)は、分散する際の温度において、剪断により破壊されない程度の強度を有すること、水に溶解したり、膨潤したりしにくいこと、樹脂(b)若しくはその溶剤溶液又は樹脂(b)の前駆体(b0)若しくはその溶剤溶液に溶解したり、膨潤したりしにくいことが好ましい特性としてあげられる。

【0031】樹脂(a)のガラス転移温度(Tg)は、樹脂粒子(C)の粒径均一性、粉体流動性、保存時の耐熱性、耐ストレス性の観点から、通常0℃~300℃、好ましくは20℃~250℃、より好ましくは50℃~200℃である。水性分散体(X1)を作成する温度よりTgが低いと、合一を防止したり、分裂を防止したりする効果が小さくなり、粒径の均一性を高める効果が小さくなる。なお、本発明におけるTgは、DSC測定から求められる値である。

【0032】硬さの規格であるショアD硬度において、樹脂粒子(A)の硬さは通常30以上、特に45~100の範囲であるのが好ましい。また、水中、溶剤中に一定時間浸漬した場合における硬度も上記範囲にあるのが好ましい。

【0033】樹脂粒子(A)が水や分散時に用いる溶剤に対してに対して、溶解したり、膨潤したりするのを低減する観点から、樹脂(a)の分子量、SP値(SP値の計算方法はPolymer Engineering and Science, February, 1974, Vol. 14, No. 2 P. 147~154による)、結晶性、架橋点間分子量等を適宜調整するのが好ましい。

【0034】樹脂(a)の数平均分子量(GPCにて測定、以下Mnと略記)は、通常200~500万、好ましくは2,000~500,000、SP値は、通常7~18、好ましくは8~14である。樹脂(a)の融点(DSCにて測定)は、通常50℃以上、好ましくは80℃以上である。また、樹脂粒子(C)の、耐熱性、耐水性、耐薬品性、粒径の均一性等を向上させたい場合には、樹脂(a)に架橋構造を導入させても良い。かかる架橋構造は、共有結合性、配位結合性、イオン結合性、

水素結合性等、いずれの架橋形態であってもよい。樹脂(a)に架橋構造を導入する場合の架橋点間分子量は、通常30以上、好ましくは50以上である。一方、樹脂粒子(C)から樹脂粒子(A)を溶解させ、樹脂粒子(B)の水性分散体(X2)を形成させたい場合は、架橋構造を導入しない方が好ましい。

【0035】樹脂(a)を樹脂粒子(A)の水性分散液にする方法は、特に限定されないが、以下の①～④が挙げられる。

①ビニル系樹脂の場合において、モノマーを出発原料として、懸濁重合、乳化重合、シード重合または分散重合等の重合反応により、直接、樹脂粒子

(A)の水性分散液を製造する方法

②ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加あるいは縮合系樹脂の場合において、前駆体(モノマー、オリゴマー等)またはその溶剤溶液を適当な分散剤存在下で水性媒体中に分散させ、その後に加熱したり、硬化剤を加えたりして硬化させて樹脂粒子

(A)の水性分散液を製造する方法

③ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の重付加あるいは縮合系樹脂の場合において、前駆体(モノマー、オリゴマー等)またはその溶剤溶液(液体であることが好ましい。加熱により液状化しても良い)中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法

④あらかじめ重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であっても良い)により作成した樹脂を機械回転式またはジェット式等の微粉碎機を用いて粉碎し、次いで、分球することによって樹脂粒子を得た後、適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法

⑤あらかじめ重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であっても良い)により作成した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を霧状に噴霧することにより樹脂粒子を得た後、該樹脂粒子を適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法

⑥あらかじめ重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であっても良い)により作成した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液に貧溶剤を添加するか、またはあらかじめ溶剤に加熱溶解した樹脂溶液を冷却することにより樹脂粒子を析出させ、次いで、溶剤を除去して樹脂粒子を得た後、該樹脂粒子を適当な分散剤存在下で水中に分散させる方法

⑦あらかじめ重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であっても良い)により作成した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液を、適当な分散剤存在下で水性媒体中に分散させ、これを加熱または減圧等によって溶剤を除去する方法

⑧あらかじめ重合反応(付加重合、開環重合、重付加、付加縮合、縮合重合等いずれの重合反応様式であっても

良い)により作成した樹脂を溶剤に溶解した樹脂溶液中に適当な乳化剤を溶解させた後、水を加えて転相乳化する方法

【0036】上記①～⑧の方法において、併用する乳化剤または分散剤としては、公知の界面活性剤(S)、水溶性ポリマー(T)等を用いることができる。また、乳化または分散の助剤として溶剤(U)、可塑剤(V)等を併用することができる。

【0037】界面活性剤(S)としては、アニオン界面活性剤(S-1)、カチオン界面活性剤(S-2)、両性界面活性剤(S-3)、非イオン界面活性剤(S-4)などが挙げられる。界面活性剤(S)は2種以上の界面活性剤を併用したものであってもよい。

【0038】アニオン界面活性剤(S-1)としては、カルボン酸またはその塩、硫酸エステル塩、カルボキシメチル化物の塩、スルホン酸塩及びリン酸エステル塩が挙げられる。

【0039】カルボン酸またはその塩としては、炭素数8～22の飽和または不飽和脂肪酸またはその塩が挙げられ、具体的にはカプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、オレイン酸、リノール酸、リシノール酸およびヤシ油、パーム核油、米ぬか油、牛脂などをケン化して得られる高級脂肪酸の混合物があげられる。塩としてはそれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム、アルカノールアミンなどの塩があげられる。

【0040】硫酸エステル塩としては、高級アルコール硫酸エステル塩(炭素数8～18の脂肪族アルコールの硫酸エステル塩)、高級アルキルエーテル硫酸エステル塩(炭素数8～18の脂肪族アルコールのエチレンオキサイド1～10モル付加物の硫酸エステル塩)、硫酸化油(天然の不飽和油脂または不飽和のロウをそのまま硫酸化して中和したもの)、硫酸化脂肪酸エステル(不飽和脂肪酸の低級アルコールエステルを硫酸化して中和したもの)及び硫酸化オレフィン(炭素数12～18のオレフィンを硫酸化して中和したもの)が挙げられる。塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アルカノールアミン塩が挙げられる。高級アルコール硫酸エステル塩の具体例としては、オクチルアルコール硫酸エステル塩、デシルアルコール硫酸エステル塩、ラウリルアルコール硫酸エステル塩、ステアリルアルコール硫酸エステル塩、チーグラー触媒を用いて合成されたアルコール(例えば、ALFOL 1214: CONDEA社製)の硫酸エステル塩、オキシ法で合成されたアルコール(たとえばドバノール23, 25, 45: 三菱油化製、トリデカノール: 協和発酵製、オキシコール1213, 1215, 1415: 日産化学製、ダイヤードール115-L, 115H, 135: 三菱化成製)の硫酸エステル塩; 高級アルキルエーテル硫酸エステル塩の具体例としては、ラウリルアルコールエチレンオキサイ

ド2モル付加物硫酸エステル塩、オクチルアルコールエチレンオキサイド3モル付加物硫酸エステル塩；硫酸化油の具体例としては、ヒマシ油、落花生油、オリーブ油、ナタネ油、牛脂、羊脂などの硫酸化物のナトリウム、カリウム、アンモニウム、アルカノールアミン塩硫酸化脂肪酸エステルの具体例としては、オレイン酸ブチル、リシノレイン酸ブチルなどの硫酸化物のナトリウム、カリウム、アンモニウム、アルカノールアミン塩；硫酸化オレフィンの具体例としては、ティーボール（シェル社製）が挙げられる。

【0041】カルボキシメチル化物の塩としては、炭素数8～16の脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩および炭素数8～16の脂肪族アルコールのエチレンオキサイド1～10モル付加物のカルボキシメチル化物の塩が挙げられる。脂肪族アルコールのカルボキシメチル化物の塩の具体例としては、オクチルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、デシルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、ラウリルアルコールカルボキシメチル化ナトリウム塩、ドバノール23カルボキシメチル化ナトリウム塩、トリデカノールカルボキシメチル化ナトリウム塩、；脂肪族アルコールのエチレンオキサイド1～10モル付加物のカルボキシメチル化物の塩の具体例としては、オクチルアルコールエチレンオキサイド3モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、ラウリルアルコールエチレンオキサイド4モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、ドバノール23エチレンオキサイド3モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩、トリデカノールエチレンオキサイド5モル付加物カルボキシメチル化ナトリウム塩などが挙げられる。

【0042】スルホン酸塩としては、(d1)アルキルベンゼンスルホン酸塩、(d2)アルキルナフタレンスルホン酸塩、(d3)スルホコハク酸ジエステル型、(d4) $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、(d5)イゲボンT型、(d6)その他芳香環含有化合物のスルホン酸塩が挙げられる。アルキルベンゼンスルホン酸塩の具体例としては、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩；アルキルナフタレンスルホン酸塩の具体例としては、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩；スルホコハク酸ジエステル型の具体例としては、スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルナトリウム塩などが挙げられる。芳香環含有化合物のスルホン酸塩としては、アルキル化ジフェニルエーテルのモノまたはジスルホン酸塩、スチレン化フェノールスルホン酸塩などが挙げられる。

【0043】リン酸エステル塩としては、(e1)高級アルコールリン酸エステル塩及び(e2)高級アルコールエチレンオキサイド付加物リン酸エステル塩が挙げられる。

【0044】高級アルコールリン酸エステル塩の具体例としては、ラウリルアルコールリン酸モノエステルジナ

トリウム塩、ラウリルアルコールリン酸ジエステルナトリウム塩；高級アルコールエチレンオキサイド付加物リン酸エステル塩の具体例としては、オレイルアルコールエチレンオキサイド5モル付加物リン酸モノエステルジナトリウム塩が挙げられる。

【0045】カチオン界面活性剤(S-2)としては、第4級アンモニウム塩型、アミン塩型などが挙げられる。

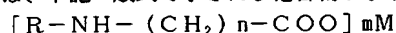
【0046】第4級アンモニウム塩型としては、3級アミン類と4級化剤(メチルクロライド、メチルプロマイド、エチルクロライド、ベンジルクロライド、ジメチル硫酸などのアルキル化剤；エチレンオキサイドなど)との反応で得られ、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジオクチルジメチルアンモニウムプロマイド、ステアリルトリメチルアンモニウムプロマイド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド(塩化ベンザルコニウム)、セチルピリジニウムクロライド、ポリオキシエチレントリメチルアンモニウムクロライド、ステアラミドエチルジエチルメチルアンモニウムメトサルフェートなどが挙げられる。

【0047】アミン塩型としては、1～3級アミン類を無機酸(塩酸、硝酸、硫酸、ヨウ化水素酸など)または有機酸(酢酸、ギ酸、蓚酸、乳酸、グルコン酸、アジピン酸、アルキル燐酸など)で中和することにより得られる。例えば、第1級アミン塩型のものとしては、脂肪族高級アミン(ラウリルアミン、ステアリルアミン、セチルアミン、硬化牛脂アミン、ロジンアミンなどの高級アミン)の無機酸塩または有機酸塩；低級アミン類の高級脂肪酸(ステアリン酸、オレイン酸など)塩などが挙げられる。第2級アミン塩型のものとしては、例えば脂肪族アミンのエチレンオキサイド付加物などの無機酸塩または有機酸塩が挙げられる。また、第3級アミン塩型のものとしては、例えば、脂肪族アミン(トリエチルアミン、エチルジメチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンなど)、脂肪族アミンのエチレンオキサイド(2モル以上)付加物、脂環式アミン(N-メチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルヘキサメチレンイミン、N-メチルモルホリン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセンなど)、含窒素ヘテロ環芳香族アミン(4-ジメチルアミノピリジン、N-メチルイミダゾール、4,4'-ジピリジルなど)の無機酸塩または有機酸塩；トリエタノールアミンモノステアレート、ステアラミドエチルジエチルメチルエタノールアミンなどの3級アミン類の無機酸塩または有機酸塩などが挙げられる。

【0048】本発明で用いる両性界面活性剤(S-3)としては、カルボン酸塩型両性界面活性剤、硫酸エステル塩型両性界面活性剤、スルホン酸塩型両性界面活性剤、リン酸エステル塩型両性界面活性剤などが挙げら

れ、カルボン酸塩型両性界面活性剤は、さらにアミノ酸型両性界面活性剤とペタイン型両性界面活性剤が挙げられる。

【0049】カルボン酸塩型両性界面活性剤は、アミノ酸型両性界面活性剤、ペタイン型両性界面活性剤、イミダゾリン型両性界面活性剤などが挙げられ、これらのうち、アミノ酸型両性界面活性剤は、分子内にアミノ基とカルボキシル基を持っている両性界面活性剤で、例えば、下記一般式で示される化合物が挙げられる。



[式中、Rは1価の炭化水素基；nは通常1または2；mは1または2；Mは水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、アンモニウムカチオン、アミンカチオン、アルカノールアミンカチオンなどである。]具体的には、例えば、アルキルアミノプロピオン酸型両性界面活性剤（ステアリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウムなど）；アルキルアミノ酢酸型両性界面活性剤（ラウリルアミノ酢酸ナトリウムなど）などが挙げられる。

【0050】ペタイン型両性界面活性剤は、分子内に第4級アンモニウム塩型のカチオン部分とカルボン酸型のアニオン部分を持っている両性界面活性剤で、例えば、下記一般式で示されるアルキルジメチルペタイン（ステアリルジメチルアミノ酢酸ペタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ペタインなど）、アミドペタイン（ヤシ油脂肪酸アミドプロピルペタインなど）、アルキルジヒドロキシアルキルペタイン（ラウリルジヒドロキシエチルペタインなど）などが挙げられる。

【0051】さらに、イミダゾリン型両性界面活性剤としては、例えば、2-ウンデシル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムペタインなどが挙げられる。

【0052】その他の両性界面活性剤としては、例えば、ナトリウムラウロイルグリシン、ナトリウムラウリルジアミノエチルグリシン、ラウリルジアミノエチルグリシン塩酸塩、ジオクチルジアミノエチルグリシン塩酸塩などのグリシン型両性界面活性剤；ペンタデシルスルフォウリンなどのスルフォペタイン型両性界面活性剤などが挙げられる。

【0053】非イオン界面活性剤（S-4）としては、アルキレンオキシド付加型非イオン界面活性剤および多価アルコール型非イオン界面活性剤などが挙げられる。

【0054】アルキレンオキシド付加型非イオン界面活性剤は、高級アルコール、高級脂肪酸またはアルキルアミン等に直接アルキレンオキシドを付加させるか、グリコール類にアルキレンオキシドを付加させて得られるポリアルキレングリコール類に高級脂肪酸などを反応させるか、あるいは多価アルコールに高級脂肪酸を反応して得られたエステル化物にアルキレンオキシドを付加させるか、高級脂肪酸アミドにアルキレンオキシドを付加さ

せることにより得られる。

【0055】アルキレンオキシドとしては、たとえばエチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドが挙げられる。これらのうち好ましいものは、エチレンオキシドおよびエチレンオキシドとプロピレンオキシドのランダムまたはブロック付加物である。アルキレンオキシドの付加モル数としては10～50モルが好ましく、該アルキレンオキシドのうち50～100重量%がエチレンオキシドであるものが好ましい。

【0056】アルキレンオキシド付加型非イオン界面活性剤の具体例としては、オキシアルキレンアルキルエーテル（例えば、オクチルアルコールエチレンオキシド付加物、ラウリルアルコールエチレンオキシド付加物、ステアリルアルコールエチレンオキシド付加物、オレイルアルコールエチレンオキシド付加物、ラウリルアルコールエチレンオキシドプロピレンオキシドブロック付加物など）；ポリオキシアルキレン高級脂肪酸エステル（例えば、ステアリル酸エチレンオキシド付加物、ラウリル酸エチレンオキシド付加物など）；ポリオキシアルキレン多価アルコール高級脂肪酸エステル（例えば、ポリエチレングリコールのラウリン酸ジエステル、ポリエチレングリコールのオレイン酸ジエステル、ポリエチレングリコールのステアリン酸ジエステルなど）；ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル（例えば、ノニルフェノールエチレンオキシド付加物、ノニルフェノールエチレンオキシドプロピレンオキシドブロック付加物、オクチルフェノールエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物、ジノニルフェノールエチレンオキシド付加物、スチレン化フェノールエチレンオキシド付加物など）；ポリオキシアルキレンアルキルアミノエーテルおよび（例えば、ラウリルアミンエチレンオキシド付加物、ステアリルアミンエチレンオキシド付加物など）；ポリオキシアルキレンアルキルアルカノールアミド（例えば、ヒドロキシエチルラウリン酸アミドのエチレンオキシド付加物、ヒドロキシプロピルオレイン酸アミドのエチレンオキシド付加物、ジヒドロキシエチルラウリン酸アミドのエチレンオキシド付加物など）が挙げられる。

【0057】多価アルコール型非イオン界面活性剤としては、多価アルコール脂肪酸エステル、多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキシド付加物、多価アルコールアルキルエーテル、多価アルコールアルキルエーテルアルキレンオキシド付加物が挙げられる。

【0058】多価アルコール脂肪酸エステルの具体例としては、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールモノオレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンジラウレート、ソルビタンジオレー

ト、ショ糖モノステアレートなどが挙げられる。多価アルコール脂肪酸エステルアルキレンオキサイド付加物の具体例としては、エチレングリコールモノオレートエチレンオキサイド付加物、エチレングリコールモノステアレートエチレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパンモノステアレートエチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物、ソルビタンモノラウレートエチレンオキサイド付加物、ソルビタンモノステアレートエチレンオキサイド付加物、ソルビタンジステアレートエチレンオキサイド付加物、ソルビタンジラウレートエチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物などが挙げられる。多価アルコールアルキルエーテルの具体例としては、ペンタエリスリトールモノブチルエーテル、ペンタエリスリトールモノラウリルエーテル、ソルビタンモノメチルエーテル、ソルビタンモノステアリルエーテル、メチルグリコシド、ラウリルグリコシドなどが挙げられる。多価アルコールアルキルエーテルアルキレンオキサイド付加物の具体例としては、ソルビタンモノステアリルエーテルエチレンオキサイド付加物、メチルグリコシドエチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物、ラウリルグリコシドエチレンオキサイド付加物、ステアリルグリコシドエチレンオキサイドプロピレンオキサイドランダム付加物などが挙げられる。

【0059】水溶性ポリマー(T)としては、セルロース系化合物(例えば、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびそれらのケン化物など)、ゼラチン、デンプン、デキストリン、アラビアゴム、キチン、キトサン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミン、ポリアクリルアミド、アクリル酸(塩)含有ポリマー(ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリアクリル酸アンモニウム、ポリアクリル酸の水酸化ナトリウム部分中和物、アクリル酸ナトリウム-アクリル酸エステル共重合体)、スチレン-無水マレイン酸共重合体の水酸化ナトリウム(部分)中和物、水溶性ポリウレタン(ポリエチレングリコール、ポリカプロラクトンジオール等とポリイソシアネートの反応生成物等)などが挙げられる。

【0060】本発明に用いる溶剤(U)は、乳化分散の際に必要な応じて水性媒体中に加えても、被乳化分散体中[樹脂(b)を含む油相中]に加えても良い。溶剤(U)の具体例としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素系溶剤；n-ヘキサン、n-ヘプタン、ミネラルスピリット、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素系溶剤；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロライド、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロ

エチレンなどのハロゲン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエステル系またはエステルエーテル系溶剤；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-n-ブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン系溶剤；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコールなどのアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶剤；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶剤、N-メチルピロリドンなどの複素環式化合物系溶剤、ならびにこれらの2種以上の混合溶剤が挙げられる。

【0061】可塑剤(V)は、乳化分散の際に必要な応じて水性媒体中に加えても、被乳化分散体中[樹脂(b)を含む油相中]に加えても良い。可塑剤(V)としては、何ら限定されず、以下のものが例示される。

(V1)フタル酸エステル[フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジイソデシル等]；

(V2)脂肪族2塩基酸エステル[アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸-2-エチルヘキシル等]；

(V3)トリメリット酸エステル[トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル、トリメリット酸トリオクチル等]；

(V4)リン酸エステル[リン酸トリエチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリクレジル等]；

(V5)脂肪酸エステル[オレイン酸ブチル等]；

(V6)およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0062】樹脂粒子(A)の粒径は、通常、樹脂粒子(B)の粒径よりも小さくなり、粒径均一性の観点から、粒径比[樹脂粒子(A)の体積平均粒径]/[樹脂粒子(B)の体積平均粒径]の値が0.001~0.3の範囲であるのが好ましい。かかる粒径比が、0.3より大きいと(A)が(B)の表面に効率よく吸着しないため、得られる(C)の粒度分布が広くなる傾向がある。

【0063】樹脂粒子(A)の体積平均粒径は、所望の粒径の樹脂粒子(C)を得るのに適した粒径になるように、上記粒径比の範囲で適宜調整することができる。例えば、体積平均粒子径1 $\mu$ mの樹脂粒子(C)を得たい場合には、好ましくは0.0005~0.3 $\mu$ m、特に好ましくは0.001~0.2 $\mu$ mの範囲、10 $\mu$ mの樹脂粒子(C)を得た場合には、好ましくは0.005



～3 $\mu$ m、特に好ましくは0.05～2 $\mu$ m、100 $\mu$ mの粒子(C)を得たい場合には、好ましくは0.05～30 $\mu$ m、特に好ましくは0.1～20 $\mu$ mである。なお、体積平均粒径は、レーザー式粒度分布測定装置LA-920(堀場製作所製)やマルチタイザーIII(コルター社製)で測定できる。

【0064】本発明の樹脂(b)としては、樹脂(a)と同様に、公知の樹脂であればいかなる樹脂であっても使用でき、その具体例についても、(a)と同様のものが使用できる。(b)は、用途・目的に応じて適宜好ましいものを選択することができる。一般に、樹脂(b)として好ましいものは、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル系樹脂、およびポリエステル樹脂が挙げられる。

【0065】樹脂(b)のMn、融点、Tg、SP値は、用途によって好ましい範囲に適宜調整すればよい。例えば、樹脂粒子(C)、樹脂粒子(B)をスラッシュ成形用樹脂、粉体塗料として用いる場合、(b)のMnは、通常2,000～50万、好ましくは4,000～20万である。(b)の融点(DSCにて測定、以下融点はDSCでの測定値)、通常0℃～200℃、好ましくは、35℃～150℃である。(b)のTgは通常-60℃～100℃、好ましくは、-30℃～60℃である。(b)のSP値は、通常7～18、好ましくは8～14である。液晶ディスプレイ等の電子部品製造用スプレー、電子測定機の標準粒子として用いる場合、

(b)のMnは、通常2万～1,000万、好ましくは4万～200万である。(b)の融点(DSCにて測定、以下融点はDSCでの測定値)、通常40℃～300℃、好ましくは、70℃～250℃である。(b)のTgは通常-0℃～250℃、好ましくは、50℃～200℃である。(b)のSP値は、通常8～18、好ましくは9～14である。電子写真、静電記録、静電印刷などに使用されるトナーとして用いる場合、(b)のMnは、通常1,000～500万、好ましくは2,000～50万である。(b)の融点(DSCにて測定、以下融点はDSCでの測定値)、通常20℃～300℃、好ましくは、80℃～250℃である。(b)のTgは通常20℃～200℃、好ましくは、40℃～200℃である。(b)のSP値は、通常8～16、好ましくは9～14である。

【0066】本発明においては、樹脂(a)からなる樹脂粒子(A)の水性分散液中に、樹脂(b)又はその溶剤溶液を分散させて、樹脂粒子(A)の水性分散液中で、樹脂(b)からなる樹脂粒子(B)を形成させることにより、樹脂粒子(B)の表面に樹脂粒子(A)が付着してなる構造の樹脂粒子(C)の水性分散体(X1)を得る。または、樹脂(a)からなる樹脂粒子(A)の水性分散液中に、樹脂(b)の前駆体(b0)又はその溶剤溶液を分散させて、さらに、前駆体(b0)を反応

させて、樹脂粒子(A)の水性分散液中で、樹脂(b)からなる樹脂粒子(B)を形成させることにより、樹脂粒子(B)の表面に樹脂粒子(A)が付着してなる構造の樹脂粒子(C)の水性分散体(X1)を得る。樹脂(b)若しくはその溶剤溶液、又は、樹脂(b)の前駆体(b0)若しくはその溶剤溶液を分散させる場合には、分散装置を用いることができる。本発明で使用する分散装置は、一般に乳化機、分散機として市販されているものであれば特に限定されず、例えば、ホモジナイザー(IKA社製)、ポリトロン(キネマティカ社製)、TKオートホモミキサー(特殊機化工業社製)等のバッチ式乳化機、エバラマイルダー(在原製作所社製)、TKフィルミックス、TKパイプラインホモミキサー(特殊機化工業社製)、コロイドミル(神鋼パンテック社製)、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉砕機(三井三池化工機社製)、キャピトロン(ユーロテック社製)、ファインフローミル(太平洋機工社製)等の連続式乳化機、マイクロフルイダイザー(みずほ工業社製)、ナノマイザー(ナノマイザー社製)、APVガウリン(ガウリン社製)等の高圧乳化機、膜乳化機(冷化工業社製)等の膜乳化機、バイプロミキサー(冷化工業社製)等の振動式乳化機、超音波ホモジナイザー(ブランソン社製)等の超音波乳化機等が挙げられる。このうち粒径の均一化の観点で好ましいものは、APVガウリン、ホモジナイザー、TKオートホモミキサー、エバラマイルダー、TKフィルミックス、TKパイプラインホモミキサーが挙げられる。

【0067】樹脂(b)を樹脂粒子(A)の水性媒液に分散させる際、樹脂(b)は液体であることが好ましい。樹脂(b)が常温で固体である場合には、融点以上の高温下で液体の状態分散させたり、(b)の溶剤溶液を用いたり、(b)の前駆体(b0)又はその溶剤溶液を用いても良い。樹脂(b)若しくはその溶剤溶液、又は、前駆体(b0)若しくはその溶剤溶液の粘度は、粒径均一性の観点から通常10～5万cP(B型粘度計で測定)、好ましくは100～1万cPである。分散時の温度としては、通常、0～150℃(加圧下)、好ましくは5～98℃である。分散体の粘度が高い場合は、高温にして粘度を上記好ましい範囲まで低下させて、乳化分散を行うのが好ましい。樹脂(b)の溶剤溶液及び前駆体(b0)の溶剤溶液に用いる溶剤は、樹脂(b)を常温若しくは加熱下で溶解しうる溶剤であれば特に限定されず、具体的には、溶剤(U)と同様のものが例示される。好ましいものは樹脂(b)の種類によって異なるが、(b)とのSP値差が3以下であるのが好適である。また、樹脂粒子(C)の粒径均一性の観点からは、樹脂(b)を溶解させるが、樹脂(a)からなる樹脂粒子(A)を溶解・膨潤させにくい溶剤が好ましい。

【0068】樹脂(b)の前駆体(b0)としては、化学反応により樹脂(b)になりうるものであれば特に限

定されず、例えば、樹脂 (b) がビニル系樹脂である場合は、(b0) は、先述のビニル系モノマー (単独で用いても、混合して用いてもよい) およびそれらの溶剤溶液が挙げられ、樹脂 (b) が縮合系樹脂 (例えば、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂) である場合は、(b0) は、反応性基を有するプレポリマー ( $\alpha$ ) と硬化剤 ( $\beta$ ) の組み合わせが例示される。

【0069】ビニル系モノマーを前駆体 (b0) として用いた場合、前駆体 (b0) を反応させて樹脂 (b) にする方法としては、例えば、油性開始剤、モノマー類および必要により溶剤 (U) からなる油相を水性ポリマー (T) 存在下、水中に分散懸濁させ、加熱によりラジカル重合反応を行わせる方法 (いわゆる懸濁重合法)、モノマー類および必要により溶剤 (U) からなる油相を乳化剤 (界面活性剤 (S)) と同様のものが例示される)、水性開始剤を含む樹脂粒子 (A) の水性分散液中に乳化させ、加熱によりラジカル重合反応を行わせる方法 (いわゆる乳化重合法) 等が挙げられる。

【0070】上記油性又は水性開始剤としては、パーオキシド系重合開始剤 (I)、アゾ系重合開始剤 (II) 等が挙げられる。また、パーオキシド系重合開始剤 (I) と還元剤とを併用してレドックス系重合開始剤 (III) を形成してもよい。更には、(I) ~ (III) のうちから2種以上を併用してもよい。

【0071】(I) パーオキシド系重合開始剤としては、(I-1) 油性パーオキシド系重合開始剤: アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシビバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノニルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、プロピオニトリルパーオキシド、サクシニックアシッドパーオキシド、アセチルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、パラクロロベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシマレックアシッド、*t*-ブチルパーオキシラウレート、シクロヘキサノンパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジベンゾイルパーオキシヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジイソブチルジパーオキシフタレート、メチルエチルケトンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメ

ンタンヒドロパーオキシド、ピナンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、クメンパーオキシド等 (I-2) 水性パーオキシド系重合開始剤: 過酸化水素、過酢酸、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等

【0072】(II) アゾ系重合開始剤:

(II-1) 油性アゾ系重合開始剤: 2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリル、1, 1'-アゾビスシクロヘキサノ-1-カーボニトリル、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート)、1, 1'-アゾビス (1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) 等

(II-2) 水性アゾ系重合開始剤: アゾビスアミジノプロパン塩、アゾビスシアノバレリックアシッド (塩)、2, 2'-アゾビス [2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル) プロピオンアミド] 等

【0073】(III) レドックス系重合開始剤

(III-1) 非水系レドックス系重合開始剤: ヒドロペルオキシド、過酸化ジアルキル、過酸化ジアシル等の油性過酸化物と、第三アミン、ナフテン酸塩、メルカプタン類、有機金属化合物 (トリエチルアルミニウム、トリエチルホウ素、ジエチル亜鉛等) 等の油性還元剤とを併用

(III-2) 水系レドックス系重合開始剤: 過硫酸塩、過酸化水素、ヒドロペルオキシド等の水性過酸化物と、水溶性の無機もしくは有機還元剤 (2価鉄塩、亜硫酸水素ナトリウム、アルコール、ポリアミン等) とを併用等が挙げられる。

【0074】前駆体 (b0) としては、反応性基を有するプレポリマー ( $\alpha$ ) と硬化剤 ( $\beta$ ) の組み合わせを用いることもできる。ここで「反応性基」とは硬化剤 ( $\beta$ ) と反応可能な基のことをいう。この場合、前駆体 (b0) を反応させて樹脂 (b) を形成する方法としては、反応性基含有プレポリマー ( $\alpha$ ) および硬化剤 ( $\beta$ ) 及び必要により溶剤 (U) を含む油相を、樹脂粒子 (A) の水系分散液中に分散させ、加熱により反応性基含有プレポリマー ( $\alpha$ ) と硬化剤 ( $\beta$ ) を反応させて樹脂 (b) からなる樹脂粒子 (B) を形成させる方法; 反応性基含有プレポリマー ( $\alpha$ ) 又はその溶剤溶液を樹脂粒子 (A) の水系分散液中に分散させ、ここに水溶性の硬化剤 ( $\beta$ ) を加え反応させて、樹脂 (b) からなる樹脂粒子 (B) を形成させる方法; 反応性基含有プレポリマー ( $\alpha$ ) が水と反応して硬化するものである場合は、反応性基含有プレポリマー ( $\alpha$ ) 又はその溶剤溶液を樹脂粒子 (A) の水系分散液に分散させることで水と反応させて、(b) からなる樹脂粒子 (B) を形成させる方法等が例示できる。

【0075】反応性基含有プレポリマー(α)が有する反応性基と、硬化剤(β)の組み合わせとしては、下記①、②などが挙げられる。

①：反応性基含有プレポリマー(α)が有する反応性基が、活性水素化合物と反応可能な官能基(α1)であり、硬化剤(β)が活性水素基含有化合物(β1)であるという組み合わせ。

②：反応性基含有プレポリマー(α)が有する反応性基が活性水素含有基(α2)であり、硬化剤(β)が活性水素含有基と反応可能な化合物(β2)であるという組み合わせ。これらのうち、水中での反応率の観点から、①がより好ましい。上記組合せ①において、活性水素化合物と反応可能な官能基(α1)としては、イソシアネート基(α1a)、ブロック化イソシアネート基(α1b)、エポキシ基(α1c)、酸無水物基(α1d)および酸ハライド基(α1e)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、(α1a)、(α1b)および(α1c)であり、特に好ましいものは、(α1a)および(α1b)である。ブロック化イソシアネート基(α1b)は、ブロック化剤によりブロックされたイソシアネート基のことをいう。上記ブロック化剤としては、オキシム類〔アセトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、ジエチルケトオキシム、シクロペンタノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、メチルエチルケトオキシム等〕；ラクタム類〔γ-ブチロラクタム、ε-カプロラクタム、γ-バレロラクタム等〕；炭素数1~20の脂肪族アルコール類〔エタノール、メタノール、オクタノール等〕；フェノール類〔フェノール、m-クレゾール、キシレノール、ノニルフェノール等〕；活性メチレン化合物〔アセチルアセトン、マロン酸エチル、アセト酢酸エチル等〕；塩基性窒素含有化合物〔N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、2-ヒドロキシピリジン、ピリジンN-オキサイド、2-メルカプトピリジン等〕；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいのはオキシム類であり、特に好ましいものはメチルエチルケトオキシムである。

【0076】反応性基含有プレポリマー(α)の骨格としては、ポリエーテル(αw)、ポリエステル(αx)、エポキシ樹脂(αy)およびポリウレタン(αz)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、(αx)、(αy)および(αz)であり、特に好ましいものは(αx)および(αz)である。ポリエーテル(αw)としては、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリブチレンオキサイド、ポリテトラメチレンオキサイドなどが挙げられる。ポリエステル(αx)としては、ジオール(11)とジカルボン酸(13)の重縮合物、ポリラクトン(ε-カプロラクトンの開環重合物)などが挙げられる。エポキシ樹脂(αy)としては、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)とエピクロ

ルヒドリンとの付加縮合物などが挙げられる。ポリウレタン(αz)としては、ジオール(11)とポリイソシアネート(15)の重付加物、ポリエステル(αx)とポリイソシアネート(15)の重付加物などが挙げられる。

【0077】ポリエステル(αx)、エポキシ樹脂(αy)、ポリウレタン(αz)などに反応性基を含有させる方法としては、

①：二以上の構成成分のうちの一つを過剰に用いることで構成成分の官能基を末端に残存させる方法、

②：二以上の構成成分のうちの一つを過剰に用いることで構成成分の官能基を末端に残存させ、さらに残存した該官能基と反応可能な官能基及び反応性基を含有する化合物を反応させる方法などが挙げられる。上記方法①では、水酸基含有ポリエステルプレポリマー、カルボキシル基含有ポリエステルプレポリマー、酸ハライド基含有ポリエステルプレポリマー、水酸基含有エポキシ樹脂プレポリマー、エポキシ基含有エポキシ樹脂プレポリマー、水酸基含有ポリウレタンプレポリマー、イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーなどが得られる。構成成分の比率は、例えば、水酸基含有ポリエステルプレポリマーの場合、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の比率が、水酸基(OH)とカルボキシル基(COOH)のモル比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、さらに好ましくは1.3/1~1.02/1である。他の骨格、末端基のプレポリマーの場合も、構成成分が変わるだけで比率は同様である。上記方法②では、上記方法①で得られたプレポリマーに、ポリイソシアネートを反応させることでイソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ブロック化ポリイソシアネートを反応させることでブロック化イソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ポリエポキシドを反応させることでエポキシ基含有プレポリマーが得られ、ポリ酸無水物を反応させることで酸無水物基含有プレポリマーが得られる。官能基および反応性基を含有する化合物の使用量は、例えば、水酸基含有ポリエステルにポリイソシアネートを反応させてイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーを得る場合、ポリイソシアネートの比率が、イソシアネート基[NC O]と、水酸基含有ポリエステルの水酸基(OH)のモル比[NC O]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。他の骨格、末端基を有するプレポリマーの場合も、構成成分が変わるだけで比率は同様である。

【0078】反応性基含有プレポリマー(α)中の1分子当たり含有する反応性基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5~3個、さらに好ましくは、平均1.8~2.5個である。上記範囲にすることで、硬化剤(β)と反応させて得られる硬化物の分子量が高くな

る。反応性基含有プレポリマー ( $\alpha$ ) の数平均分子量は、通常500~30,000、好ましくは1,000~20,000、さらに好ましくは2,000~10,000である。反応性基含有プレポリマー ( $\alpha$ ) の重量平均分子量は、1,000~50,000、好ましくは2,000~40,000、さらに好ましくは4,000~20,000である。反応性基含有プレポリマー ( $\alpha$ ) の粘度は、100°Cにおいて、通常2,000ポイズ以下、好ましくは1,000ポイズ以下である。2,000ポイズ以下にすることで、少量の溶剤で粒度分布のシャープな樹脂粒子 (C) が得られる点で好ましい。

【0079】活性水素基含有化合物 ( $\beta 1$ ) としては、脱離可能な化合物でブロック化されていてもよいポリアミン ( $\beta 1a$ )、ポリオール ( $\beta 1b$ )、ポリメルカプタン ( $\beta 1c$ ) および水 ( $\beta 1d$ ) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、( $\beta 1a$ )、( $\beta 1b$ ) および ( $\beta 1d$ ) であり、さらに好ましいものは、( $\beta 1a$ ) および ( $\beta 1d$ ) であり、特に好ましいものは、ブロック化されたポリアミン類および ( $\beta 1d$ ) である。

( $\beta 1a$ ) としては、ポリアミン (16) と同様のものが例示される。(  $\beta 1a$  ) として好ましいものは、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンおよびそれらの混合物である。

【0080】( $\beta 1a$ ) が脱離可能な化合物でブロック化されたポリアミンである場合の例としては、前記ポリアミン類と炭素数3~8のケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、炭素数2~8のアルデヒド化合物 (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド) から得られるアルジミン化合物、エナミン化合物、およびオキサゾリジン化合物などが挙げられる。

【0081】ポリオール ( $\beta 1b$ ) としては、前記のジオール (11) およびポリオール (12) と同様のものが例示される。ジオール (11) 単独、またはジオール (11) と少量のポリオール (12) の混合物が好ましい。ポリメルカプタン ( $\beta 1c$ ) としては、エチレンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオールなどが挙げられる。

【0082】必要により活性水素基含有化合物 ( $\beta 1$ ) と共に反応停止剤 ( $\beta s$ ) を用いることができる。反応停止剤を ( $\beta 1$ ) と一定の比率で併用することにより、(b) を所定の分子量に調整することが可能である。反応停止剤 ( $\beta s$ ) としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなど) ; モノアミンをブロックしたもの (ケチミン化合物など) ; モノオール (メタノール、エタノール、イソプロパノール、

ブタノール、フェノール; モノメルカプタン (ブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタンなど) ; モノイソシアネート (ラウリルイソシアネート、フェニルイソシアネートなど) ; モノエポキシド (ブチルグリシジルエーテルなど) などが挙げられる。

【0083】上記組合せ②における反応性基含有プレポリマー ( $\alpha$ ) が有する活性水素含有基 ( $\alpha 2$ ) としては、アミノ基 ( $\alpha 2a$ )、水酸基 (アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基) ( $\alpha 2b$ )、メルカプト基 ( $\alpha 2c$ )、カルボキシル基 ( $\alpha 2d$ ) およびそれらが脱離可能な化合物でブロック化された有機基 ( $\alpha 2e$ ) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、( $\alpha 2a$ )、( $\alpha 2b$ ) およびアミノ基が脱離可能な化合物でブロック化された有機基 ( $\alpha 2e$ ) であり、特に好ましいものは、( $\alpha 2b$ ) である。アミノ基が脱離可能な化合物でブロック化された有機基としては、前記 ( $\beta 1a$ ) の場合と同様のものが例示できる。

【0084】活性水素含有基と反応可能な化合物 ( $\beta 2$ ) としては、ポリイソシアネート ( $\beta 2a$ )、ポリエポキシド ( $\beta 2b$ )、ポリカルボン酸 ( $\beta 2c$ )、ポリ酸無水物 ( $\beta 2d$ ) およびポリ酸ハライド ( $\beta 2e$ ) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、( $\beta 2a$ ) および ( $\beta 2b$ ) であり、さらに好ましいものは、( $\beta 2a$ ) である。

【0085】ポリイソシアネート ( $\beta 2a$ ) としては、ポリイソシアネート (15) と同様のものが例示され、好ましいものも同様である。ポリエポキシド ( $\beta 2b$ ) としては、ポリエポキシド (18) と同様のものが例示され、好ましいものも同様である。

【0086】ポリカルボン酸 ( $\beta 2c$ ) としては、ジカルボン酸 ( $\beta 2c-1$ ) および3価以上のポリカルボン酸 ( $\beta 2c-2$ ) が挙げられ、( $\beta 2c-1$ ) 単独、および ( $\beta 2c-1$ ) と少量の ( $\beta 2c-2$ ) の混合物が好ましい。ジカルボン酸 ( $\beta 2c-1$ ) としては、前記ジカルボン酸 (13) と、ポリカルボン酸としては、前記ポリカルボン酸 (5) と同様のものが例示され、好ましいものも同様である。

【0087】ポリカルボン酸無水物 ( $\beta 2d$ ) としては、ピロメリット酸無水物などが挙げられる。ポリ酸ハライド類 ( $\beta 2e$ ) としては、前記 ( $\beta 2c$ ) の酸ハライド (酸クロライド、酸ブロマイド、酸アイオダイド) などが挙げられる。さらに、必要により ( $\beta 2$ ) と共に反応停止剤 ( $\beta s$ ) を用いることができる。

【0088】硬化剤 ( $\beta$ ) の比率は、反応性基含有プレポリマー ( $\alpha$ ) 中の反応性基の当量 [ $\alpha$ ] と、硬化剤 ( $\beta$ ) 中の活性水素含有基 [ $\beta$ ] の当量の比 [ $\alpha$ ] / [ $\beta$ ] として、通常1/2~2/1、好ましくは1.5/1~1/1.5、さらに好ましくは1.2/1~1/1.2である。なお、硬化剤 ( $\beta$ ) が水 ( $\beta 1d$ ) である場合は水は2価の活性水素化合物として取り扱う。

【0089】反応性基含有プレポリマー(α)と硬化剤(β)からなる前駆体(b0)を水系媒体中で反応させた樹脂(b)が樹脂粒子(B)および樹脂粒子(C)の構成成分となる。反応性基含有プレポリマー(α)と硬化剤(β)を反応させた樹脂(b)の重量平均分子量は、通常3,000以上、好ましくは3,000~1000万、さらに好ましくは、5000~100万である。

【0090】また、反応性基含有プレポリマー(α)と硬化剤(β)との水系媒体中での反応時に、反応性基含有プレポリマー(α)および硬化剤(β)と反応しないポリマー[いわゆるデッドポリマー]を系内に含有させることもできる。この場合(b)は、反応性基含有プレポリマー(α)と硬化剤(β)を水系媒体中で反応させて得られた樹脂と、反応させていない樹脂の混合物となる。

【0091】本発明の樹脂(a)および/または樹脂(b)中に他の添加物(顔料、充填剤、帯電防止剤、着色剤、離型剤、荷電制御剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、ブロッキング防止剤、耐熱安定剤、難燃剤など)を混合しても差し支えない。樹脂(a)または(b)中に他の添加物する方法としては、水系媒体中で水性分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめ樹脂(a)または樹脂(b)と添加物を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、添加剤は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加したり、溶剤(U)および/または可塑剤(V)とともに上記添加物を含浸させることもできる。

【0092】樹脂(b)100部に対する水系媒体の使用量は、通常50~2,000重量部、好ましくは100~1,000重量部である。50重量部未満では(b)の分散状態が悪くなる。2,000重量部を超えると経済的でない。

【0093】伸長および/または架橋反応時間は、プレポリマー(α)の有する反応性基の構造と硬化剤(β)の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時間、好ましくは30分~24時間である。反応温度は、通常、0~150℃、好ましくは50~120℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的には、例えばイソシアネートと活性水素化合物の反応の場合には、ジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0094】樹脂粒子(C)は、樹脂(a)からなる樹脂粒子(A)の水性分散液中に、樹脂(b)、樹脂(b)の溶剤溶液、樹脂(b)の前駆体(b0)、または前駆体(b0)の溶剤溶液を分散させ、前駆体(b

0)の場合は前駆体(b0)を反応させて樹脂(b)を形成して、樹脂(b)からなる樹脂粒子(B)の表面に樹脂粒子(A)が付着してなる構造の樹脂粒子(C)の水性分散体(X1)を形成させた後、水性分散体(X1)から水性媒体を除去することにより得られる。水性媒体を除去する方法としては、

①:水性分散体(X1)を減圧下または常圧下で乾燥する方法

②:遠心分離器、スパクラフィルター、フィルタープレスなどにより固液分離し、得られた粉末を乾燥する方法

③:水性分散体(X1)を凍結させて乾燥させる方法(いわゆる凍結乾燥)等が例示される。

上記①、②において、得られた粉末を乾燥する際、流動層式乾燥機、減圧乾燥機、循環乾燥機など公知の設備を用いて行うことができる。また、必要に応じ、風力分級器などを用いて分級し、所定の粒度分布とすることもできる。

【0095】樹脂粒子(C)は、実質的に小樹脂粒子(A)と大樹脂粒子(B)から構成され、樹脂粒子(A)が樹脂粒子(B)の表面に付着した形で存在する。両粒子の付着力を強めたい場合には、水性媒体中に分散した際に、樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)が正負逆の電荷を持つようにしたり、樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)が同一の電荷を持つ場合には、界面活性剤(S)または水溶性ポリマー(T)のうち樹脂粒子(A)及び樹脂粒子(B)と逆電荷を持つものを使用したり、樹脂(a)と樹脂(b)のSP値差を2以下にしたりすることが有効である。

【0096】樹脂粒子(C)の粒径均一性、保存安定性等の観点から、樹脂粒子(C)は、通常0.01~60重量%の(A)と40~99.99重量%の(B)からなり、0.1~50重量%の(A)と50~99.9重量%の(B)からなるのが好ましい。

【0097】樹脂粒子(C)の粒径均一性、粉体流動性、保存安定性等の観点からは、樹脂粒子(B)の表面の5%以上が樹脂粒子(A)で覆われているのが好ましく、(B)の表面の30%以上が(A)で覆われているのが更に好ましい。なお、表面被覆率は、走査電子顕微鏡(SEM)で得られる像の画像解析から下式に基づいて求めることができる。

$$\text{表面被覆率(\%)} = \frac{\text{樹脂粒子(A)に覆われている部分の面積}}{\text{樹脂粒子(A)に覆われている部分の面積} + \text{樹脂粒子(B)が露出している部分の面積}} \times 100$$

【0098】粒径均一性の観点から、樹脂粒子(C)の体積分布の変動係数は、30%以下であるのが好ましく、0.1~15%であるのが更に好ましい。また、樹脂粒子(C)の体積平均粒径/個数平均粒径の値は、1.4以下であるのが好ましく、1.0~1.2であるのが更に好ましい。なお、体積平均粒径および個数平均粒径は、マルチタイザーIII(コールター社製)で同時

に測定することができる。

【0099】本発明の樹脂粒子(C)は、樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)の粒径、及び、樹脂粒子(A)による樹脂粒子(B)表面の被覆率を変えることで粒子表面に所望の凹凸を付与することができる。粉体流動性を向上させたい場合には、(C)のBET値比表面積が $0.5 \sim 5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ であるのが好ましい。本発明のBET比表面積は、比表面積計例えばQUANTASORB(ユアサイオニクス製)を用いて測定(測定ガス:  $\text{He}/\text{Kr} = 99.9/0.1 \text{ vol}\%$ 、検量ガス: 窒素)したものである。同様に粉体流動性の観点から、(C)の表面平均中心線粗さRaが $0.01 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。Raは、粗さ曲線とその中心線との偏差の絶対値を算術平均した値のことであり、例えば、走査型プローブ顕微鏡システム(東陽テクニカ製)で測定することができる。

【0100】樹脂粒子(C)の形状は、粉体流動性、溶融レベリング性等の観点から球状であるのが好ましい。その場合、粒子(A)および粒子(B)も球状であるのが好ましい。(C)はWadellの実用球形度が $0.85 \sim 1.00$ であるのが好ましい。なお、Wadell実用球形度は、粒子の投影面積に等しい面積を持つ円の直径と粒子の投影像に外接する最小面積の円との直径の比から求められる。粒子の投影像は、例えば走査電子顕微鏡(SEM)によって撮影することができる。

【0101】樹脂粒子(B)の水性分散体(X2)は、水性分散体(X1)中において、互いに付着している樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)を脱離させた後、該水性分散体から樹脂粒子(A)を分離除去したり、又は水性分散体(X1)中において、樹脂粒子(B)を溶解させることなく樹脂粒子(A)を溶解させたりして得られる。樹脂粒子(A)の溶解物は必要に応じて分離除去しても良い。さらに、この水性分散体(X2)から水性媒体を除去することにより樹脂粒子(B)が得られる。水性媒体の除去方法としては、樹脂粒子(C)の場合と同様の方法が例示される。水性分散体(X1)中において、付着している樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)を脱離させる方法としては、

- ①: 水性分散体(X1)を超音波処理する方法
- ②: 水性分散体(X1)を大量の水またはメタノール、エタノール若しくはアセトン等の水溶性の有機溶剤で希釈し、攪拌により剪断を与える方法
- ③: 水性分散体(X1)に酸、アルカリまたは無機塩類等を添加し、攪拌により剪断を与える方法
- ④: 水性分散体(X1)を加熱し、攪拌により剪断を与える方法
- ⑤: 水性分散体(X1)が溶剤を含む場合(樹脂(a)の溶剤溶液および/または樹脂(b)溶剤溶液が水性媒体中に分散されている場合や、水性媒体中に溶剤が溶解している場合)に、脱溶剤を行う方法

等が例示される。

【0102】水性分散体(X1)中において、樹脂粒子(A)を溶解させる方法としては、

- ①: 樹脂(a)がカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基等の酸性官能基を有する樹脂(一般に酸性官能基1個当たりの分子量が $1,000$ 以下であるのが好ましい)である場合に、水性分散体(X1)中に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、DBU等のアルカリまたはそれらの水溶液を加える方法
- ②: 樹脂(a)が1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、4級アンモニウム塩基等の塩基性官能基を有する樹脂(一般に塩基性官能基1個当たりの分子量が $1,000$ 以下であるのが好ましい)である場合に、水性分散体(X1)中に塩酸、硫酸、リン酸、酢酸等の酸またはそれらの水溶液を加える方法
- ③: 樹脂(a)が、特定の溶剤(U)に溶解する場合(一般に樹脂(a)と溶剤(U)のSP値の差が $2.5$ 以下であるのが好ましい)に、水性分散体(X1)中に特定の溶剤(U)を加える方法等が例示される。

【0103】水性分散体から樹脂粒子(A)又はその溶解物を分離除去する方法としては、

- ①: 一定の目開きを有する濾紙、濾布、メッシュ等を用いて濾過し、樹脂粒子(B)のみを濾別する方法
  - ②: 遠心分離により樹脂粒子(B)のみを沈降させ、上澄み中に含まれる樹脂粒子(A)又はその溶解物を除去する方法
- 等が例示される。

【0104】本発明の樹脂粒子(B)は、樹脂粒子(A)の樹脂粒子(B)に対する粒径比、及び、水性分散体(X1)中における樹脂粒子(A)による樹脂粒子(B)表面の被覆率、水性分散体(X1)中における樹脂粒子(B)/水性媒体界面上で樹脂粒子(A)が樹脂粒子(B)側に埋め込まれている深さ、を変えることで粒子表面を平滑にしたり、粒子表面に所望の凹凸を付与したりすることができる。樹脂粒子(A)による樹脂粒子(B)表面の被覆率や樹脂粒子(A)が樹脂粒子(B)側に埋め込まれている深さは、以下のような方法で制御することができる。

- ①: 水性分散体(X1)を製造する際に、樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)が正負逆の電荷を持つようにすると被覆率、深さが大きくなる。この場合、樹脂粒子(A)、樹脂粒子(B)各々の電荷を大きくするほど、被覆率、深さが大きくなる。
- ②: 水性分散体(X1)を製造する際に、樹脂粒子(A)と樹脂粒子(B)が同極性(どちらも正、またはどちらも負)の電荷を持つようにすると、被覆率は下がり、深さが小さくなる傾向にある。この場合、一般に活性剤(S)及び/又は水溶性ポリマー(T)[特に樹脂粒子(A)及び樹脂粒子(B)と逆電荷を有するもの]を使用すると被覆率が上がる。また、水溶性ポリマー

(T)を使用する場合には、水溶性ポリマー(T)の分子量が大きいほど深さが小さくなる。

㊸:水性分散体(X1)を製造する際に、樹脂(a)がカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基等の酸性官能基を有する樹脂(一般に酸性官能基1個当たりの分子量が1,000以下であるのが好ましい)である場合に、水性媒体のpHが低いほど被覆率、深さが大きくなる。逆に、pHを高くするほど被覆率、深さが小さくなる。

㊹:水性媒体(X1)を製造する際に、樹脂(a)が1級アミノ基、2級アミノ基、3級アミノ基、4級アンモニウム塩基等の塩基性官能基を有する樹脂(一般に塩基性官能基1個当たりの分子量が1,000以下であるのが好ましい)である場合に、水性媒体のpHが高いほど被覆率、深さが大きくなる。逆に、pHを低くするほど被覆率、深さが小さくなる。

㊺:樹脂(a)と樹脂(b)のSP値差を小さくするほど被覆率、深さが大きくなる。

【0105】粉体流動性を向上させたい場合には、樹脂粒子(B)のBET値比表面積が $0.5\sim 5.0\text{m}^2/\text{g}$ であるのが好ましく、表面平均中心線粗さ $R_a$ が $0.01\sim 0.8\mu\text{m}$ であるのが好ましい。樹脂粒子(B)の形状は、粉体流動性、熔融レベリング性等の観点から球状であるのが好ましく、Wadellの実用球形度が $0.85\sim 1.00$ であるのが好ましく、より好ましくは $0.90\sim 1.00$ である。

【0106】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0107】製造例1

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、スチレン化フェノールポリエチレンオキシド付加物(エレミノールHB-12、三洋化成工業社製)47部とビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピコート828、油化シェル社製)232部を投入し均一に溶解させた。攪拌下で反応容器に水を滴下した。水を31部投入したところで、系が乳白色に乳化した。更に水を224部滴下し、乳濁液(1)を得た。加熱して、系内温度 $70^\circ\text{C}$ まで昇温した後、エチレンジアミンを20部を水446部に溶解した液を $70^\circ\text{C}$ を維持したまま2時間かけて滴下した。滴下後、 $70^\circ\text{C}$ で5時間、 $90^\circ\text{C}$ で5時間反応・熟成してアミン硬化エポキシ樹脂水性分散液[微粒子分散液A1]を得た。[微粒子分散液A1]をレーザー式粒度分布測定装置LA-920(堀場製作所製)で測定した体積平均粒径は、 $0.81\mu\text{m}$ であった。また、[微粒子分散液A1]の一部を遠心分離し、更に水を加えて遠心分離する工程を2回繰り返した後、乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のTg(DSCで測定、以下Tgについて同様)は $120^\circ\text{C}$ であった。

【0108】製造例2

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水683部、メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルナトリウム塩(エレミノールRS-30、三洋化成工業製)11部、スチレン139部、メタクリル酸138部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度 $75^\circ\text{C}$ まで昇温し5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部に加え、 $75^\circ\text{C}$ で5時間熟成してビニル系樹脂(スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸エチレンオキシド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体)の水性分散液[微粒子分散液A2]を得た。[微粒子分散液A2]をLA-920で測定した体積平均粒径は、 $0.15\mu\text{m}$ であった。[微粒子分散液A2]の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のTgは $154^\circ\text{C}$ であった。

【0109】製造例3

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物343部、イソフタル酸166部およびジブチルチンオキシド2部を入れ、常圧で $230^\circ\text{C}$ で8時間反応し、さらに $10\sim 15\text{mmHg}$ の減圧で5時間反応した後、 $110^\circ\text{C}$ まで冷却し、トルエン中にてイソホロンジイソシアネート17部を入れて $110^\circ\text{C}$ で5時間反応を行い、次いで脱溶剤し、重量平均分子量72,000、遊離イソシアネート含量0.7%の[ウレタン変性ポリエステル(1)]を得た。上記と同様にビスフェノールAエチレンオキシド2モル付加物570部、テレフタル酸217部を常圧下、 $230^\circ\text{C}$ で6時間重合し、数平均分子量2,400、水酸基価51、酸価5の変性されていない[ポリエステル(2)]を得た。[ウレタン変性ポリエステル(1)]200部と[ポリエステル(2)]800部を酢酸エチル2,000部に溶解、混合し、[樹脂溶液1]を得た。[樹脂溶液1]の一部を減圧乾燥し、樹脂分を単離した。該樹脂分のTgは $55^\circ\text{C}$ であった。ビーカー内に、水500部、ノニフェノールエチレンオキシド14モル付加物(ノニボール200、三洋化成工業製)4部を入れ均一に溶解した。TK式ホモミキサーで18,000rpmに攪拌しながら、[樹脂溶液1]を投入し15分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付の反応容器に移し、昇温して酢酸エチルを留去し、さらに $98^\circ\text{C}$ まで昇温して5時間反応させて、[ウレタン変性ポリエステル(1)]の水伸長反応物と[ポリエステル(2)]の混合物からなる[微粒子分散液A3]を得た。[微粒子分散液A3]をLA-920で測定した体積平均粒径は、 $0.21\mu\text{m}$ であった。また、[微粒子分散液A3]の一部を遠心分離し、更に水を加えて遠心分離する工程を2回繰り返した後、乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のTgは $64^\circ\text{C}$ であった。

【0110】製造例4

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、ポリカプロラクトンジオール（分子量2,000）787部、ポリエーテルジオール（分子量4,000、EO含量50重量%、PO含量50重量%）800部を仕込み、120°Cで減圧脱水した。脱水後の水分は0.05%であった。次いでHDI55.5部、水添MDI65.5部およびジブチル錫ジラウレート0.6部を添加し80°Cで5時間反応を行った。得られた生成物を〔水溶性高分子T1〕とする。次いで、〔微粒子分散液A〕100部、〔水溶性高分子1〕1部および水107部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔分散液1〕とする。

#### 【0111】製造例5

水784部、〔微粒子分散液A2〕136部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液（「エレミノールMON-7」、三洋化成工業製）80部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔分散液2〕とする。

#### 【0112】製造例6

水634部、〔微粒子分散液A3〕286部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液（「エレミノールMON-7」、三洋化成工業製）154部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔分散液3〕とする。

#### 【0113】製造例7

ポリビニルアルコール（「PVA-235」、（株）クラレ製）1部を水100部に溶解した。これを〔分散液4〕とする。

#### 【0114】製造例8

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、ヒドロキシ価が56のポリカプロラクトンジオール〔「ブラクセルL220AL」、ダイセル化学工業（株）製〕2,000部を投入し3mmHgの減圧下で110°Cに加熱して1時間脱水を行った。続いてIPDIを457部を投入し、110°Cで10時間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。該ウレタンプレポリマーの遊離イソシアネート含量は3.6%であった。これを〔プレポリマー1〕とする。

#### 【0115】製造例9

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、エチレンジアミン50部とMIBK50部を仕込み、50°Cで5時間反応を行った。得られたケチミン化合物を〔硬化剤1〕とする。

#### 【0116】実施例1

ビーカー内に〔プレポリマー1〕150部と〔硬化剤1〕6部とを混合しておき、〔分散液1〕250部を添加した後、ウルトラディスパーザー（ヤマト科学製）を使用し、回転数9000rpmで1分間混合した。混合後、攪拌棒および温度計をセットした反応容器に混合液を投入し、50°Cで10時間反応を行い水性分散体（XF1）を得た。次いでブロッキング防止剤〔「サイロイ

ド978」、富士デヴィソン化学製〕1部および耐光安定剤〔「DIC-TBS」、大日本インキ化学工業製〕0.5部を加えて汙別、乾燥を行い樹脂粒子（F1）を得た。

#### 【0117】実施例2

ビーカー内に〔プレポリマー1〕150部、〔硬化剤1〕6部、酢酸エチル40部とを混合しておき、〔分散液2〕457部を添加した後、TKホモミキサー（特殊機化製）を使用し、回転数12,000rpmで10分間混合した。混合後、攪拌棒および温度計をセットした反応容器に混合液を投入し、50°Cで10時間で脱溶剤および反応を行い、水性分散体（XF2）を得た。次いで汉別、乾燥を行い樹脂粒子（F2）を得た。

#### 【0118】実施例3

水性分散体（XF2）100部に、5%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサー（特殊機化製）を使用し、40°Cに温調し回転数12,000rpmで10分間混合して、（F2）の表面に付着した〔微粒子分散液A2〕由来の微粒子を溶解させた。次いで遠心分離で上澄みを除去し、さらに水100部を加えて遠心分離する工程を2回繰り返した後、乾燥して樹脂粒子（F3）を得た。

#### 【0119】実施例4

ビーカー内に〔プレポリマー1〕150部、〔硬化剤1〕6部、酢酸エチル40部とを混合しておき、〔分散液3〕457部を添加した後、TKホモミキサー（特殊機化製）を使用し、回転数12,000rpmで10分間混合した。混合後、攪拌棒および温度計をセットした反応容器に混合液を投入し、50°Cで10時間で脱溶剤および反応を行い、水性分散体（XF4）を得た。次いで汉別、乾燥を行い樹脂粒子（F4）を得た。

#### 【0120】比較例1

実施例1において〔分散液1〕の代わりに〔分散液4〕を使用した以外は実施例1と同様にして、樹脂粒子（G1）を得た。

#### 【0121】実施例5

ビーカー内に〔樹脂溶液1〕240部、離型剤としてトリメチロールアロパントリベヘネート（融点58°C、溶融粘度24cps）20部、着色剤として銅フタロシアニン4部を入れ、50°CにてTK式ホモミキサーで12,000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させて〔樹脂溶液1B〕を得た。ビーカー内にイオン交換水500部、〔分散液1〕500部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.2部を入れ均一に溶解した。ついで50°Cに昇温し、TK式ホモミキサーで12,000rpmに攪拌しながら、〔樹脂溶液1B〕300部を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、昇温して酢酸エチルを除去し、さらに98°Cまで昇温して5時間反応させて、水性分散体（XF5）を得た。次いで汉別、乾燥を行い樹



脂粒子 (F5) を得た。

【0122】実施例6

ビーカー内に [樹脂溶液1] 240部、離型剤としてトリメチロールプロパントリベヘネート (融点58℃、溶融粘度24cps) 20部、着色剤として銅フタロシアニン4部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12,000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させて [樹脂溶液1B] を得た。ビーカー内に、[分散液2] 500部を入れ均一に溶解した。ついで50℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12,000rpmに攪拌しながら、[樹脂溶液1B] 214部を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、昇温して酢酸エチルを留去し、さらに98℃まで昇温して5時間反応させて、水性分散体 (XF6) を得た。次いで分別、乾燥を行い樹脂粒子 (F6) を得た。

【0123】実施例7

水性分散体 (XF6) 100部に、5%水酸化ナトリウム水溶液100部を加え、TKホモミキサー (特殊機化製) を使用し、40℃に温調し回転数12,000rpmで10分間混合して、(F6) の表面に付着した [微粒子分散液A2] 由来の微粒子を溶解させた。次いで遠心分離で上澄みを除去し、さらに水100部を加えて遠心分離する工程を2回繰り返した後、乾燥して樹脂粒子 (F7) を得た。

【0124】実施例8

ビーカー内に [樹脂溶液1] 240部、離型剤としてト

リメチロールプロパントリベヘネート (融点58℃、溶融粘度24cps) 20部、着色剤として銅フタロシアニン4部を入れ、50℃にてTK式ホモミキサーで12,000rpmで攪拌し、均一に溶解、分散させて [樹脂溶液1B] を得た。ビーカー内に、[分散液3] 500部を入れ均一に溶解した。ついで50℃に昇温し、TK式ホモミキサーで12,000rpmに攪拌しながら、[樹脂溶液1B] 214部を投入し10分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のコルベンに移し、昇温して酢酸エチルを留去し、さらに98℃まで昇温して5時間反応させて、水性分散体 (XF8) を得た。次いで分別、乾燥を行い樹脂粒子 (F8) を得た。

【0125】比較例2

実施例5において [分散液1] の代わりに [分散液4] を使用した以外は実施例1と同様にして、樹脂粒子 (G2) を得た。

【0126】物性測定例1

実施例1~8および比較例1~2で得た樹脂粒子 (F1)~(F8) と (G1)、(G2) を水に分散して粒度分布をコールターカウンターで測定した。変動係数とは、(標準偏差/体積平均粒径×100) の計算式より算出される値である。また各粒子の表面被覆率、BET比表面積、表面平均中心線粗さを測定した。その結果を表1に示す。

【0127】

【表1】

|                                  | 実施例                  |                      |      |                      |                      |                      |      |                      | 比較例  |      |
|----------------------------------|----------------------|----------------------|------|----------------------|----------------------|----------------------|------|----------------------|------|------|
|                                  | 1                    | 2                    | 3    | 4                    | 5                    | 6                    | 7    | 8                    | 1    | 2    |
| 樹脂粒子の種類                          | F1                   | F2                   | F3   | F4                   | F5                   | F6                   | F7   | F8                   | G1   | G2   |
| 樹脂粒子中の(A)の含量(%)                  | 16.4                 | 10.5                 | -    | 10.5                 | 33.7                 | 18.8                 | -    | 18.9                 | -    | -    |
| 樹脂粒子中の(B)の含量(%)                  | 83.6                 | 89.5                 | -    | 89.5                 | 66.3                 | 81.2                 | -    | 81.1                 | -    | -    |
| (A)の体積平均粒径( $\mu\text{m}$ )      | 0.81                 | 0.15                 | -    | 0.21                 | 0.81                 | 0.15                 | -    | 0.21                 | -    | -    |
| (B)の体積平均粒径( $\mu\text{m}$ )      | 127                  | 7.1                  | -    | 7.4                  | 2.7                  | 5.2                  | -    | 5.4                  | -    | -    |
| 体積平均粒径(A)/(B)                    | $6.8 \times 10^{-3}$ | $2.1 \times 10^{-2}$ | -    | $2.8 \times 10^{-2}$ | $3.0 \times 10^{-2}$ | $2.9 \times 10^{-2}$ | -    | $3.9 \times 10^{-2}$ | -    | -    |
| 体積平均粒径( $\mu\text{m}$ )          | 130                  | 7.1                  | 6.8  | 7.6                  | 4.1                  | 5.2                  | 4.8  | 5.5                  | 140  | 5.2  |
| (体積平均粒径) $\div$ (個数平均粒径)         | 1.12                 | 1.13                 | 1.12 | 1.15                 | 1.09                 | 1.10                 | 1.08 | 1.12                 | 2.31 | 2.43 |
| 体積分布の変動係数(%)                     | 10.2                 | 12.1                 | 9.8  | 12.7                 | 7.4                  | 8.2                  | 6.6  | 8.2                  | 58.1 | 47.4 |
| 表面被覆率(%)                         | 100                  | 96                   | 1%以下 | 87                   | 98                   | 94                   | 1%以下 | 85                   | -    | -    |
| BET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 2.1                  | 3.8                  | 4.2  | 3.9                  | 3.6                  | 5.6                  | 5.8  | 4.6                  | 1.4  | 4.2  |
| 表面平均中心線粗さ( $\mu\text{m}$ )       | 0.61                 | 0.21                 | 0.26 | 0.29                 | 0.52                 | 0.32                 | 0.22 | 0.34                 | 0.21 | 0.19 |
| Wadellの実用球形度                     | 0.99                 | 0.98                 | 0.98 | 0.98                 | 0.97                 | 0.98                 | 0.98 | 0.97                 | 0.97 | 0.98 |

【0128】

【発明の効果】本発明の方法は以下の効果を有する。

1. 無機微粉末を用いることなく、粒径が均一な樹脂粒子分散液および樹脂粒子が得られる。
2. 水中で分散により樹脂粒子が得られるため、従来の製法に比べ安全かつ低コストで樹脂粒子を製造できる。
3. 粉体流動性、保存安定性に優れた樹脂粒子が得られる。
4. 耐熱性に優れた樹脂粒子や加熱溶解して機械的物性

に優れた塗膜を与える樹脂粒子を製造できる。

上記効果を奏することから、本発明の製造方法から得られる樹脂分散体および樹脂粒子は、スラッシュ成形用樹脂、粉体塗料、液晶等の電子部品製造用スプレー、電子測定機器の標準粒子、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられるトナー、各種ホットメルト接着剤、その他成形材料等に有用な樹脂粒子として極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C09J 201/00

G03G 9/08

9/087

9/08

// C08L 101:00

識別記号

372

FI

C09J 201/00

G03G 9/08

C08L 101:00

G03G 9/08

テ-マ-ト(参考)

4J040

372

321

331

333

381

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA08 AB10 CA01 CA02  
CA07 CA08 EA05 EA07 EA10  
4F006 AA11 AA34 AA35 AA37 AB12  
AB34 AB35 AB37  
4F070 AA11 AA46 AA47 AA53 AC74  
AC87 AC88 AC89 AE27 AE28  
CA16 CA18 CA19 CB01 CB03  
CB12  
4J026 AA11 AA12 AA13 AA14 AA16  
AA17 AA18 AA19 AA20 AA23  
AA24 AA25 AA26 AA31 AA33  
AA37 AA38 AA43 AA45 AA48  
AA53 AA54 AA56 AA57 AA60  
AA61 AA62 AA63 AA64 AA66  
AA67 AA68 AA69 AA76 AB01  
AB02 AB04 AB07 AB17 AB28  
AB34 AB44 AC27 BA01 BA02  
BA03 BA04 BA05 BA06 BA07  
BA08 BA09 BA10 BA11 BA15  
BA16 BA17 BA18 BA19 BA20  
BA25 BA27 BA30 BA31 BA32  
BA34 BA35 BA38 BA39 BA40  
BA41 BA42 BA43 BA45 BA46  
BA47 BA49 BA50 DA03 DA04  
DB12 DB14 DB15 DB16 FA04  
FA07  
4J038 CB011 CB012 CC011 CC012  
CE051 CE052 CG001 CG002  
CG161 CG162 CK001 CK002  
CM001 CM002 CRO01 CRO02  
DA001 DA002 DB001 DB002  
DD041 DD042 DG001 DG002  
DH001 DH002 DJ021 DJ022  
DL031 DL032 GA03 GA07  
GA08 GA12 GA13 LA01 MA02  
MA08 MA10 MA14 PB09 PB11  
4J040 DA001 DA002 DB001 DB002  
DD001 DD002 DE001 DE002  
DF001 DF002 DG001 DG002  
DJ001 DJ002 DK002 EC001  
EC002 EF001 EF002 EG001  
EG002 EH001 EH002 EK001  
EL001 EL002 GA03 GA05  
GA11